DIE P=S-GRUPPE ALS BAUSTEIN IN DER HETEROANALOGEN ALKINTRIMERISIERUNG

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Claus-Peter Krieg
aus Augsburg

1984

UNIV.
LONDON
COLL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546526_0012

DIE P=S-GRUPPE ALS BAUSTEIN IN DER HETEROANALOGEN ALKINTRIMERISIERUNG

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Claus-Peter Krieg
aus Augsburg

1984

Tag der mündlichen Prüfung:	14. Mai 1984
Dekan:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle

Abstract

KRIEG, CLAUS-PETER:

DIE P=S-GRUPPE ALS BAUSTEIN IN DER HETEROANALOGEN ALKINTRIMERISIERUNG

Bei der Einwirkung von R'NCS (R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5) auf die durch "Eintopfreaktion" aus $BrMn(CO)_5$, R_2HPS (R = CH_3, C_6H_5) und tertiärem Amin zugänglichen Dimanganacyclohexadiene $[(OC)_4Mn\text{-}S=PR_2]_2$ erhält man durch Öffnung einer Mn-S-Bindung unter CO-Eliminierung die neuartigen Tricyclen $S\text{-}PR_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S=PR_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S\text{-}C=NR'$, in denen alle drei Atome des Heteroallens zusätzliche Bindungen eingegangen sind. Nach der Kristallstrukturbestimmung liegt das Derivat mit R = CH_3, R' = C_6H_5 als Racemat vor [triklin, RG P1 (Nr. 1), Z = 2]. - Aus R_2HPS (R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, t-C_4H_9, c-C_6H_{11}, C_6H_5) und $CpFe(CO)_2Br$ (Cp = η^5-C_5H_5) erhält man in Gegenwart von NEt_3 die stabilen η^1-Thiophosphinito-Komplexe $CpFe(CO)_2\text{-}PR_2=S$. CO läßt sich weder thermisch noch photochemisch durch das S-Atom der R_2PS-Gruppe verdrängen. Mit aktivierten Alkinen tritt keine Reaktion ein. - Bei der Substitution von CO in (n-C_3F_7)$Fe(CO)_4I$ durch R^1_2HPS (R^1 = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, t-C_4H_9, c-C_6H_{11}) bilden sich die S-Isomeren (n-C_3F_7)$Fe(CO)_3(I)SPR^1_2H$ [R = CH_3: monoklin, RG $P2_1/n$, Z = 4]. Basenunterstützte HI-Eliminierung liefert die η^2-Thiophosphinito-Komplexe (n-C_3F_7)$Fe(CO)_3\text{-}S=PR^1_2$, von denen die Derivate mit R^1 = CH_3, C_2H_5 isoliert wurden [R^1 = C_2H_5: monoklin, RG C2/c (Nr. 15), Z = 8]. Letzteres reagiert mit den elektrophilen Alkinen $R^2C{\equiv}CR^2$ [R^2 = $CO_2C_2H_5$, $CO_2CH(CH_3)_2$, $CO_2C_6H_{11}$] zu $1\lambda^3$-Thia-$2\lambda^5$-phospha-5-ferracyclopentadienen [R^2 = $CO_2C_6H_{11}$: triklin, RG $P\bar{1}$ (Nr. 2), Z = 2]. Gegenüber Alkinen verhalten sie sich kinetisch labil und gehen unter CO-Abspaltung in Bicyclo[2.2.1]heptadiene über. Damit wurde gezeigt, daß die η^2-Thiophosphinito-Komplexe als Ausgangspunkte der P=S-heteroanalogen Alkintrimerisierung anzusehen sind. - Zu Vergleichszwecken wurden schließlich mono- und disubstituierte Diorganylphosphan-Komplexe des Typs (n-C_3F_7)$Fe(CO)_{4-n}(I)(PR_2H)_n$ (n = 1, 2), sowie der THF-Komplex (n-C_3F_7)$Fe(CO)_3(I)$THF synthetisiert.

UNIV. LEIPZIG BIBL.

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter der Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Ekkehard L i n d n e r ,
danke ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen und sein stetes Interesse.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. W. Hiller und Herrn Dipl.-Chem. R. Fawzi für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, sowie allen Kolleginnen und Kollegen für Diskussionen und tatkräftige Hilfe.
Ferner danke ich allen technischen Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, namentlich Frl. A. Kretlow, Frau C. Wagner, Herrn G. Farag, Herrn W. Schober, Herrn P. Wegner und Herrn H.-J. Wurmstich, für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Besonderer Dank gebührt auch Herrn H. Bartholomä (Institut für Organische Chemie) für die Aufnahmen der zahlreichen Felddesorptions-Massenspektren.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

EINLEITUNG 1

ALLGEMEINER TEIL 5

I. Untersuchungen zur Reaktivität der Dimanganacyclohexadiene $[(OC)_4Mn\text{-}S{=}PR_2]_2$ und der Dissoziationsprodukte $(OC)_4\overline{Mn\text{-}S{=}P}R_2$ 5

1. Darstellung und Kristallstuktur neuartiger tricyclischer Verbindungen durch Umsetzung von $[(OC)_4Mn\text{-}S{=}PR_2]_2$ mit Isothiocyanaten 6

2. Diskussion der Massen-, IR- und NMR-Spektren 12

II. Versuche zur Synthese P=S-haltiger Ferracyclopentadiene am Cyclopentadienyleisen-Komplexrumpf 21

1. η^1-Thiophosphinito-Komplexe von Eisen und ihre potentielle Verwendung für die P=S-heteroanaloge Alkintrimerisierung 21

2. Diskussion der Massen- und IR-Spektren sowie Vergleich der ^1H-, $^{13}C\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}PR_2{=}S$ und R_2HPS 23

III. Einführung der P=S-Funktion in die heteroanaloge Alkintrimerisierung 31

1. Erstmalige Erzeugung von η^2-Thiophosphinito-Komplexen am Tricarbonyl(heptafluor-n-propyl)eisen-Komplexrumpf 31

2. Diskussion der spektroskopischen Daten 38

IV. Untersuchungen zum Mechanismus der Cyclocotrimerisierung von η^2-Thiophosphiniten mit elektrophilen Alkinen 45

Seite

1. P=S-haltige Ferracyclopentadiene und -bicyclo[2.2.1]heptadiene 45
2. Diskussion der spektroskopischen Daten 48
V. Diorganylphosphan-Komplexe durch CO-Substitution in $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ 53
1. Synthese und Eigenschaften von Komplexen mit sekundären Phosphan-Liganden sowie von $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)THF$ 53
2. Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften . . . 55

EXPERIMENTELLER TEIL 64
1. Allgemeine Vorbemerkungen 64
1.1. Arbeitsmethodik 64
1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 64
1.3. Bemerkungen zu den Analysen 65
1.4. Bemerkungen zu den Messungen 65
2. Vereinfachte Vorschrift zur Darstellung der sechsgliedrigen anorganischen Heterocyclen $[(OC)_4Mn\text{-}S{=}PR_2]_2$ 66
2.1. 3,3,3,3,6,6,6,6-Oktacarbonyl-2,2,5,5-tetramethyl-$1\lambda^3,4\lambda^3$-dithia-$2\lambda^5,5\lambda^5$-diphospha-3,6-dimangana-cyclohexa-1,4-dien 66
2.2. 3,3,3,3,6,6,6,6-Oktacarbonyl-2,2,5,5-tetraphenyl-$1\lambda^3,4\lambda^3$-dithia-$2\lambda^5,5\lambda^5$-diphospha-3,6-dimangana-cyclohexa-1,4-dien 66
3. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Tricyclen $\overbrace{S\text{-}PR_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S{=}PR_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S\text{-}C{=}NR'}$ 67

Seite

3.1. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2,5,5,8,8-pentamethyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-di-mangana-tricyclo[4.2.1.0^{3,9}]nona-2,7-dien 67

3.2. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2-ethyl-5,5,8,8-tetramethyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-di-mangana-tricyclo[4.2.1.0^{3,9}]nona-2,7-dien 68

3.3. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-5,5,8,8-tetramethyl-2-phenyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-di-mangana-tricyclo[4.2.1.0^{3,9}]nona-2,7-dien 68

3.4. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2-methyl-5,5,8,8-tetraphenyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-di-mangana-tricyclo[4.2.1.0^{3,9}]nona-2,7-dien 68

3.5. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2-ethyl-5,5,8,8-tetraphenyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-di-mangana-tricyclo[4.2.1.0^{3,9}]nona-2,7-dien 68

3.6. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2,5,5,8,8-pentaphenyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-di-mangana-tricyclo[4.2.1.0^{3,9}]nona-2,7-dien 69

4. Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Thiophosphinito-Komplexe (η^5-C_5H_5)Fe(CO)$_2$-PR$_2$=S 69

4.1. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(dimethylthiophosphinito)eisen 69

4.2. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(diethylthiophosphinito)eisen 70

4.3. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(di-n-propylthiophosphinito)eisen 70

4.4. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(di-t-butylthiophosphinito)eisen 70

Seite

4.5. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(dicyclohexylthiophosphinito)eisen 71

4.6. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(diphenylthiophosphinito)eisen 71

5. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphansulfid-Komplexe $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)S{=}PR_2H$ 71

5.1. mer-Tricarbonyl(dimethylphosphansulfid)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen 72

5.2. mer-Tricarbonyl(diethylphosphansulfid)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen 72

5.3. mer-Tricarbonyl(di-n-propylphosphansulfid)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen 72

5.4. mer-Tricarbonyl(di-t-butylphosphansulfid)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen 73

5.5. mer-Tricarbonyl(dicyclohexylphosphansulfid)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen 73

6. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der η^2-Thiophosphinito-Komplexe $(n\text{-}C_3F_7)\overline{Fe(CO)_3\text{-}S{=}PR_2}$ 73

6.1. mer-Tricarbonyl(η^2-dimethylthiophosphinito)(heptafluor-n-propyl)eisen 73

6.2. mer-Tricarbonyl(η^2-diethylthiophosphinito)(heptafluor-n-propyl)eisen 74

7. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heteroferracyclopentadiene $(n\text{-}C_3F_7)\overline{Fe(CO)_3\text{-}S{=}PR_2\text{-}CR'{=}CR'}$ 74

7.1. mer-5,5,5-Tricarbonyl-2,2-diethyl-5-heptafluor-n-propyl-1λ^3-thia-2λ^5-phospha-5-ferra-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-diethylester 75

Seite

7.2. mer-5,5,5-Tricarbonyl-2,2-diethyl-5-heptafluor-n-propyl-1λ^3-thia-2λ^5-phospha-5-ferra-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-diisopropylester 75

7.3. mer-5,5,5-Tricarbonyl-2,2-diethyl-5-heptafluor-n-propyl-1λ^3-thia-2λ^5-phospha-5-ferra-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dicyclohexylester 76

8. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heteroferrabicycloheptadiene 76

8.1. 7,7-Dicarbonyl-3,3-diethyl-7-heptafluor-n-propyl-2λ^3-thia-3λ^5-phospha-7-ferra-η-5-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetraethylester . . 77

8.2. 7,7-Dicarbonyl-3,3-diethyl-7-heptafluor-n-propyl-2λ^3-thia-3λ^5-phospha-7-ferra-η-5-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetraisopropylester 77

8.3. 7,7-Dicarbonyl-3,3-diethyl-7-heptafluor-n-propyl-2λ^3-thia-3λ^5-phospha-7-ferra-η-5-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetracyclohexylester 77

9. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diorganylphosphan-Komplexe 78

9.1 Tricarbonyl(di-t-butylphosphan)(heptafluor-n-propyl)-(iodo)eisen 78

9.2. Tricarbonyl(dicyclohexylphosphan)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen 78

9.3. Tricarbonyl(diphenylphosphan)(heptafluor-n-propyl)-(iodo)eisen 79

10. trans-Dicarbonylbis(dicyclohexylphosphan)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen 79

Seite

11. cis-Dicarbonylbis(diphenylphosphan)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen 79

12. Röntgenstrukturanalysen 80

LITERATURVERZEICHNIS 84

ZUSAMMENFASSUNG 94

E I N L E I T U N G

Übergangsmetallinduzierte Reaktionen haben innerhalb weniger Jahre einen bedeutenden Anteil an wichtigen technischen Verfahren in der organischen Synthese erreicht. Da homogene Katalysatoren generell bei niedrigeren Temperaturen aktiv sind und vor allem gezielter variiert werden können, darf man auf diesem Gebiet weitere Impulse erwarten. Metallorganische, insbesondere metallacyclische Zwischenstufen spielen im Reaktionsablauf häufig eine entscheidende Rolle[1-3]. Seit der Entdeckung der Cyclotetramerisierung von Acetylen zu Cyclooctatetraen an Nickelkatalysatoren durch REPPE[4] im Jahre 1941 erweckte die Cyclooligomerisierung von Alkinen, vor allem deren Cyclotrimerisierung, intensives Interesse. Durch Variation des Übergangsmetalls ließ sich der Reaktionsmechanismus weitgehend aufklären[5-10]. In diesem Zusammenhang erkannte man ab 1962 Metallacyclopentadiene[11] als reaktive Zwischenstufen[12], die später mit zahlreichen 3d-, 4d- und 5d-Metallen bei stöchiometrischen Reaktionen isoliert werden konnten[13-25]. Im Vergleich zu Metallacyclopentanen[26-28] sind sie bemerkenswert stabil und lassen sich erst beim Erhitzen in die thermodynamisch begünstigten, valenztautomeren Cyclobutadien-Komplexe überführen[16,20,29]. Bei Einwirkung von Alkinen oder Olefinen bilden sich Metallabicyclo[2.2.1]heptadiene bzw. -heptene[10,30-32]. Sie sind auch als η^4-Benzol- oder η^4-Cyclohexadien-Komplexe aufzufassen und stellen ebenfalls Zwischenstufen im Reaktionsablauf dar, da sie entweder freiwillig oder nach Zugabe bestimmter Liganden bzw. Oxidationsmittel unter

Abspaltung des Metallfragments in die entsprechenden Benzol- bzw. Cyclohexadien-Derivate zerfallen[30,32].

Eine wertvolle Erweiterung der Anwendungsmöglichkeit findet das Verfahren in der hochsubstituierte Pyridine liefernden Cyclocotrimerisierung von Acetylenen und Nitrilen[33,34]. Auch hier sind die Reaktionen ausgehend von isolierbaren Kobaltacyclopentadienen, deren Bildung aus einem Bis-π-Alkin-Komplex auch theoretisch berechnet wurde[35], durch stöchiometrische Umsetzung mit verschiedenen Nitrilen nachvollziehbar. Für den Reaktionsablauf am Kobaltkatalysator sind cyclische Wechsel der formalen Oxidationszahlen +I und +III sowie der Koordinationszahlen und -geometrien am Zentralatom wesentlich. Der produktbildende Schritt besteht in einer Wechselwirkung des Nitril-N-Atoms mit einer koordinativ ungesättigten Spezies und nachfolgender Einschiebung der C≡N-Dreifachbindung in die Co-C-Bindung[33]. Andere N-Heterocyclen vom Pyridon-, Pyrimidindion- und Imidodihydropyridin-Typ wurden kürzlich auf analogem Wege erhalten[36-38].

Die Einführung der alkinähnlichen P=S-Funktion eröffnete eine neue Variante des hier vorgestellten Syntheseprinzips. Infolge annähernd gleicher Kovalenzradien und ähnlicher Elektronegativitätswerte von Phosphor und Schwefel[39] verhält sich diese Atomkombination in vielen Reaktionen wie ein Olefin[40] oder Alkin[41,42]. In Abweichung bekannter Pyridinsynthesen wird jedoch mit der die Heteroatome enthaltenden Spezies begonnen und anschließend eine Cotrimerisierung mit Acetylenen durchgeführt. Als Ausgangsverbindungen stehen bisher allerdings nur die nach osmometrischen Molmassebestimmungen[43] mit den äußerst instabilen η^2-Thiophosphinito-Komplexen $L_n\overline{M\text{-}S=P}R_2$ vermutlich in einem dissoziativen Gleichgewicht

befindlichen sechsgliedrigen anorganischen Heterocyclen $[L_nM\text{-}S{=}PR_2]_2$ [L_nM = $(OC)_4Mn$[44-46], $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni$[47]] zur Verfügung. Verglichen mit anderen Arbeiten[48-52] lassen sich die genannten dreigliedrigen Systeme grundsätzlich auch als Metall-π-Komplexe einer diheteroanalogen Monoalkinspezies formulieren. Mit Hilfe aktivierter Acetylene, die sich in die Metall-Phosphor-Bindung einschieben, konnten die bisher nicht faßbaren Moleküle $L_n\overline{M\text{-}S{=}PR_2}$ [L_nM = 3d-Metallrumpf] in Form von Heterometallacyclopentadienen des Typs $L_n\overline{M\text{-}S{=}PR_2\text{-}CR'{=}CR'}$ abgefangen und röntgenographisch untersucht werden[53,54]. Gegenüber elektrophilen Alkinen verhalten sie sich kinetisch labil und reagieren mit diesen über verschiedene Zwischenstufen zu Bicyclen mit Heteronorbornadien-Grundgerüst[55]. Wie verschiedentlich gezeigt werden konnte, eignen sich diese Verbindungen für die Erzeugung hochsubstituierter metallorganischer und organischer phosphor- und/oder schwefelhaltiger Heteroaromaten, welche sonst nicht oder nur schwer zugänglich sind.

Im Rahmen der Diplomarbeit[46,56] wurde untersucht, ob sich die P=S-heteroanaloge Alkintrimerisierung durch Einführung von Stickstoff als zusätzlichem Heteroatom ausdehnen läßt. Als "Alkinersatz" dienten aktivierte Nitrile und Isocyanide. Mit Nitrilen findet jedoch außer Zersetzung der Heterometallacyclopentadiene, auch unter energischen Bedingungen, keine Reaktion statt. Die reaktiveren Isocyanide liefern nach CO-Austausch gemischt Isocyanid-/Kohlenoxid-stabilisierte Metallacyclen, deren Struktur formal weitgehende Ähnlichkeit mit den im Reaktionsablauf postulierten π-Alkin-Heterometallolen zeigt, die sich unter Einschiebung des π-Liganden in die Metall-Kohlenstoff-Bindung zu den bicyclischen Systemen umlagern. Damit war eine weitere Zwischen-

stufe im Reaktionsgeschehen aufgeklärt.

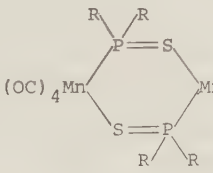
In der vorliegenden Arbeit standen vor allem zwei Ziele im Vordergrund, nämlich die Überprüfung von Möglichkeiten zur Einführung weiterer Heteroatome in die Alkintrimerisate[61], wobei sich hierfür besonders die als Bausteine zur Synthese schwefelhaltiger Metallacyclen bekannten[62-65] Isothiocyanate anboten, sowie die Klärung der noch offenen Fragen zum Reaktionsmechanismus der P=S-heteroanalogen Alkincotrimerisierung. Von besonderem Interesse war der Existenznachweis und die Strukturaufklärung der dreigliedrigen Heterocyclen $L_nM\overline{-S=P}R_2$. Es lag deshalb nahe, stabilere η^2-Thiophosphinito-Komplexe zu suchen, die aber noch reaktiv genug sind, um als Ausgangspunkt der Trimerisierungsreaktion betrachtet werden zu können. Da am Cyclopentadienyl-Nickel-System die Umsetzung mangels austauschbarer Liganden auf der Stufe des Metallacyclopentadiens stehenbleibt[42,54], sollte die Eignung des entsprechenden Eisenkomplexrumpfes getestet werden[66]. Der Durchbruch gelang jedoch erst mit dem sterisch und elektronisch optimal ausgestatteten $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3$-Metallrest. Hiermit konnten alle Edukte, Zwischen- und Endprodukte der P=S-bezogenen Alkincyclocotrimerisierung vollständig charakterisiert werden[67].

A L L G E M E I N E R T E I L

I. Untersuchungen zur Reaktivität der Dimanganacyclohexadiene $[(OC)_4Mn\text{-}S{=}PR_2]_2$ und deren Dissoziationsprodukte $(OC)_4\overline{Mn\text{-}S{=}P}R_2$

Da Versuche zum Einbau von Stickstoff als weiterem Heteroatom in die die P=S- und Alkinfunktion enthaltenden Cyclocotrimerisate nicht zum gewünschten Erfolg führten[46,56], wurde in Umkehrung der Reaktionsfolge überprüft, ob die Dimanganacyclohexadiene $[(OC)_4Mn\text{-}S{=}PR_2]_2$ (1a,b) zur Reaktion mit Heteroallenen befähigt sind. Es schien vorteilhaft, den (bisher mehrstufigen) Zugang[44-46] zu 1a,b zunächst zu vereinfachen und durch eine einstufige Synthese zu ersetzen:

$$BrMn(CO)_5 \xrightarrow[-\ CO/-\ [HNR'_3]Br]{+\ R_2HPS/+\ NR'_3} 1/2\ \text{1a,b} \qquad (1)$$



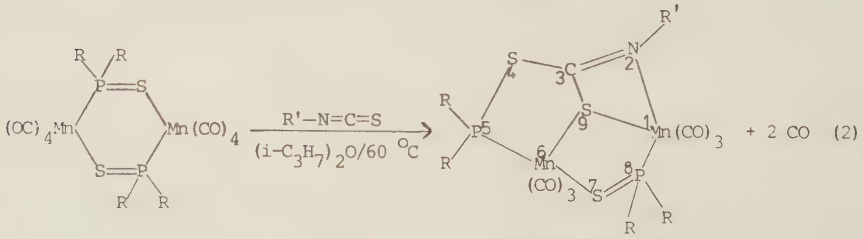
R	CH_3	C_6H_5
	a	b

$NR'_3 = N(C_2H_5)_3,\ N(C_2H_5)(i\text{-}C_3H_7)_2$

Durch "Eintopfreaktion" entstehen die Heterocyclen 1a,b problemlos in ca. 40proz. Ausbeute. Untersuchungen über deren Verhalten gegenüber Isocyanaten zeigen die Grenzen ihrer Reaktivität. Selbst in siedendem Toluol tritt außer thermischer Zersetzung von 1a,b keine verwertbare Umsetzung ein.

1. Darstellung und Kristallstruktur neuartiger tricyclischer Verbindungen durch Umsetzung von $[(OC)_4Mn\text{-}S{=}PR_2]_2$ mit Isothiocyanaten

In Analogie zu den Abfangreaktionen der vermutlich durch Dissoziation aus 1a,b entstehenden[45] hochreaktiven, dreigliedrigen Metallacyclen $(OC)_4\overline{Mn\text{-}S{=}P}R_2$ mit Alkinen[53,54] wurden 1a,b in Diisopropylether bei 60 °C mit den Isothiocyanaten R'-N=C=S (R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5) umgesetzt. Es entstehen jedoch nicht die beiden erwarteten bindungsisomeren Heterocyclen $(OC)_4\overline{Mn\text{-}PR_2{=}S\text{-}C(=NR')\text{-}S}$ und $(OC)_4\overline{Mn\text{-}S{=}PR_2\text{-}C(=NR')\text{-}S}$, von denen letzterer erst kürzlich auf ganz anderem Wege erhalten wurde[68-70]. Unabhängig vom Lösungsmittel bilden sich durch Öffnung nur einer Mangan-Schwefel-Bindung in 1a,b und Kohlenoxid-Eliminierung die neuartigen tricyclischen Trithia-aza-diphospha-dimangana-nonadiene $\overline{S\text{-}PR_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S{=}PR_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S\text{-}C{=}NR'}$ (2ax-z, bx-z)[61], in denen alle drei Atome des Heterokumulens zusätzliche Bindungen eingegangen sind. Das Auftreten von Zwischenprodukten konnte nicht beobachtet werden.



1a,b 2ax-z,bx-z

R	CH_3	C_6H_5
	a	b

R'	CH_3	C_2H_5	C_6H_5
	x	y	z

Unter CO-Gegendruck im Autoklaven setzten sich 1a,b, selbst unter energischen Bedingungen (300 bar, 70 °C), nicht mit den genannten Isothiocyanaten um, die Edukte ließen sich quantitativ zurückgewinnen, ohne daß die bei erhöhten Temperaturen in polaren Solventien übliche Zersetzung[41] eintritt. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen andere Autoren bei palladium- und platinhaltigen Heterocyclen mit P=S-Brücken[71].

Die amorphen, hellgelben, gegen Luftsauerstoff wenig empfindlichen Verbindungen 2ax-z,bx-z lösen sich nur in polareren organischen Solventien. Im Gegensatz zum festen Zustand zersetzen sie sich in Lösung bei Anwesenheit von Feuchtigkeit rasch. Durch Umkristallisieren aus gesättigten Kohlenwasserstoffen erhält man 2ax-z,bx-z in Form orangeroter Kristalle mit relativ hohen Zersetzungspunkten. 2ax verhält sich in Diisopropylether gegenüber erhöhtem CO-Druck (400 bar) bis 100 °C inert. Bei 140 °C, also oberhalb des thermischen Zersetzungspunktes, tritt vollständiger Zerfall in nicht weiter charakterisierte Fragmente ein.

Die Tricyclen 2ax-z,bx-z besitzen als Strukturelemente den fünfgliedrigen P-isomeren Heterocyclus $\overline{Mn\text{-}PR_2\text{-}S\text{-}C(=NR')\text{-}S}$ und einen weiteren Fünfring der Form $\overline{Mn\text{-}S\text{-}Mn\text{-}PR_2=S}$, der unseres Wissens bisher noch unbekannt ist. Als dritten Baustein enthalten sie ein schon verschiedentlich beschriebenes $\overline{Mn\text{-}S\text{-}C=NR'}$-Fragment[72-77]. Das Molekülgerüst ist am zentralen, dreibindigen Schwefel chiral, was auch in den ^{1}H-NMR-Spektren von 2ay,by deutlich zum Ausdruck kommt. Nach der Kristallstrukturanalyse liegt 2az als Enantiomerengemisch vor. Wie die Strukturbestimmung zeigt, befinden sich in der Elementarzelle zwei symmetrieunabhängige Moleküle A und B, die nahezu zentrosymmetrisch zueinander gepackt sind. Letzteres ist Voraussetzung für eine Bild-Spiegelbild-Isomerie (vgl. Abb. 1).

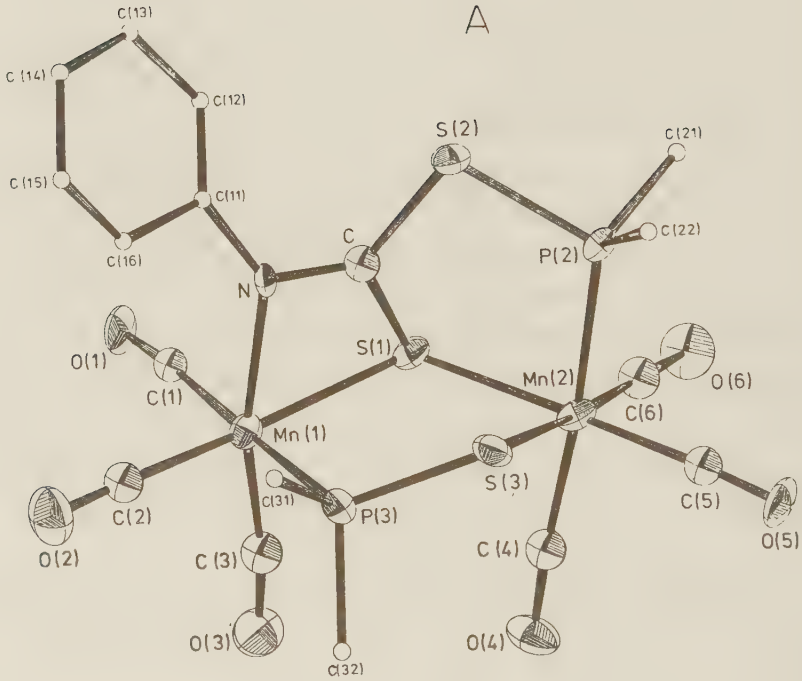
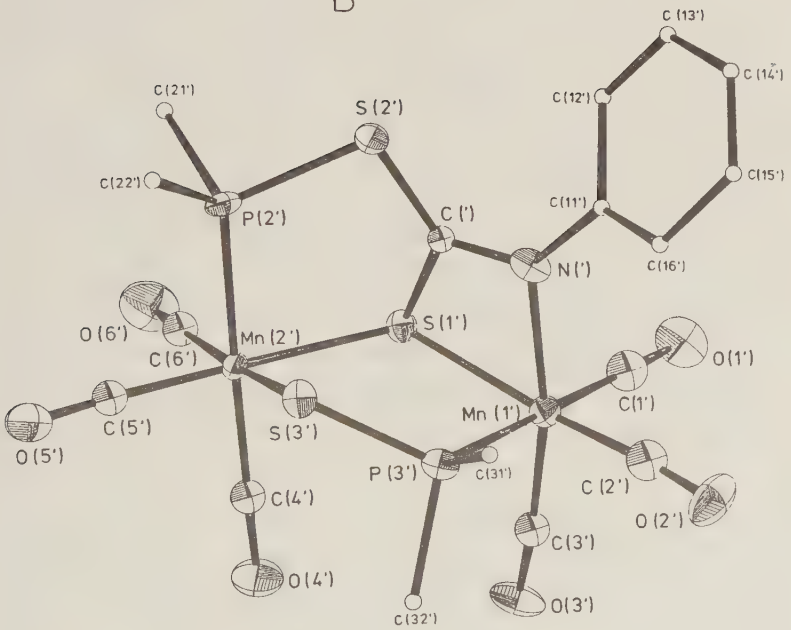


Abb. 1. ORTEP-Darstellungen der beiden Enantiomeren von 2az (links Molekül A, rechts Molekül B). Die Phenyl- und Methylgruppen sind zur besseren Übersicht vereinfacht dargestellt.

B


C(13')
C(14')
C(12')
C(15')
C(11')
C(16')
C(21')
S(2')
C(22')
P(2')
C(1')
N(1')
O(6')
Mn(2')
S(1')
C(6')
O(1')
C(1')
C(5')
Mn(1')
O(5')
S(3')
P(3')
C(31')
C(2')
O(2')
C(4')
C(3')
O(4')
O(3')
C(32')

In 2az sind zwei $Mn(CO)_3$-Reste unter Ausbildung je einer Schwefel-, Phosphansulfid- und P,N-koordinierten S-Phosphinodithiourethan-Brücke miteinander verbunden. Hierdurch resultieren drei unterschiedliche Ringsysteme. Die Mn(2)-P(2)-S(2)-C-S(1)-Teilstruktur besitzt eine envelope-Konformation, wobei die Atome Mn(2), P(2), S(2), C eine Ebene bilden. Dagegen befindet sich das μ_3-Schwefelatom S(1) 76 pm (Molekül B: 80 pm) oberhalb dieser Ebene. Ebenfalls Briefumschlagkonformation weist der neuartige Fünfring Mn(2)-S(1)-Mn(1)-P(3)-S(3) auf, wobei Mn(2) in beiden Molekülen (A und B) 91 pm von der durch die Atome Mn(1), S(1), P(3), S(3) gelegten Ausgleichsebene abweicht. Mn(1), N, C, S(1) bilden einen gefalteten Vierring, wobei die von S(1), Mn(1), N bzw. N, C, S(1) aufgespannten Ebenen einen Interplanarwinkel von 14,3° (in B: 15,6°) einschließen. Die Orientierung des Imino-Phenylrings wird möglicherweise von dem Atom S(3') bzw.

Tab. 1. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] im Tricyclus 2az

Abstand	Molekül A	Molekül B	Abstand	Molekül A	Molekül B
Mn(1)-S(1)	237.9(4)	238.6(4)	P(3)-C(31)	185.7(12)	179.7(12)
Mn(1)-P(3)	235.0(5)	234.6(4)	P(3)-C(32)	178.9(12)	186.8(12)
Mn(1)-N	206.2(12)	211.0(12)	Mn(1)-C(1)	187.1(12)	177.9(13)
Mn(2)-S(1)	233.3(4)	233.9(4)	Mn(1)-C(2)	183.5(15)	174.6(16)
Mn(2)-S(3)	239.8(5)	238.8(4)	Mn(1)-C(3)	182.1(12)	179.9(11)
Mn(2)-P(2)	229.1(4)	229.3(4)	C(1)-O(1)	110.0(17)	118.1(18)
S(1)-C	172.3(12)	177.1(11)	C(2)-O(2)	112.0(20)	118.1(20)
S(2)-P(2)	214.0(6)	214.5(6)	C(3)-O(3)	112.6(17)	118.1(16)
S(2)-C	184.3(11)	169.9(10)	Mn(2)-C(4)	183.8(15)	182.6(13)
S(3)-P(3)	206.8(5)	205.5(5)	Mn(2)-C(5)	185.2(14)	176.4(13)
C-N	127.4(16)	129.5(16)	Mn(2)-C(6)	176.4(15)	184.3(14)
N-C(11)	144.5(17)	142.3(17)	C(4)-O(4)	113.4(19)	114.6(19)
P(2)-C(21)	182.9(12)	178.5(10)	C(5)-O(5)	111.2(19)	117.8(20)
P(2)-C(22)	182.7(10)	182.9(10)	C(6)-O(6)	115.1(19)	114.8(19)

Fortsetzung von Tab. 1

Winkel	Molekül A	Molekül B	Winkel	Molekül A	Molekül B
S(1)-Mn(1)-P(3)	87.9(2)	87.6(2)	C(4)-Mn(2)-C(5)	91.6(6)	87.1(6)
S(1)-Mn(1)-N	69.3(3)	67.0(3)	C(4)-Mn(2)-C(6)	90.1(7)	92.6(6)
S(1)-Mn(1)-C(1)	92.2(4)	93.4(4)	C(5)-Mn(2)-C(6)	93.7(7)	88.7(6)
S(1)-Mn(1)-C(2)	170.8(5)	170.0(6)	Mn(2)-C(4)-O(4)	175.6(14)	177.7(13)
S(1)-Mn(1)-C(3)	94.6(4)	99.8(4)	Mn(2)-C(5)-O(5)	174.0(13)	175.9(13)
P(3)-Mn(1)-N	89.4(4)	87.7(3)	Mn(2)-C(6)-O(6)	174.0(15)	177.7(15)
P(3)-Mn(1)-C(1)	176.8(4)	178.4(5)	Mn(1)-S(1)-Mn(2)	122.1(1)	121.6(2)
P(3)-Mn(1)-C(2)	86.2(5)	87.6(6)	Mn(1)-S(1)-C	75.9(4)	80.1(4)
P(3)-Mn(1)-C(3)	93.3(4)	92.0(4)	Mn(2)-S(1)-C	107.2(4)	102.8(4)
N-Mn(1)-C(1)	87.6(5)	91.6(5)	P(2)-S(2)-C	97.6(4)	96.9(4)
N-Mn(1)-C(2)	103.6(6)	104.0(6)	Mn(2)-S(3)-P(3)	107.9(2)	107.9(2)
N-Mn(1)-C(3)	163.6(5)	166.8(5)	Mn(2)-P(2)-S(2)	112.8(2)	111.9(2)
C(1)-Mn(1)-C(2)	93.3(6)	91.2(7)	Mn(2)-P(2)-C(21)	115.2(4)	121.2(4)
C(1)-Mn(1)-C(3)	89.9(5)	89.1(6)	Mn(2)-P(2)-C(22)	118.1(4)	117.5(4)
C(2)-Mn(1)-C(3)	92.7(6)	89.2(6)	S(2)-P(2)-C(21)	101.6(4)	100.5(4)
Mn(1)-C(1)-O(1)	174.9(11)	178.9(13)	S(2)-P(2)-C(22)	98.6(4)	104.8(4)
Mn(1)-C(2)-O(2)	178.3(15)	175.0(16)	C(21)-P(2)-C(22)	108.2(5)	98.4(5)
Mn(1)-C(3)-O(3)	170.4(12)	170.7(10)	Mn(1)-P(3)-S(3)	117.6(2)	118.2(2)
S(1)-Mn(2)-S(3)	88.3(2)	88.5(1)	Mn(1)-P(3)-C(31)	113.7(4)	117.8(4)
S(1)-Mn(2)-P(2)	86.2(2)	86.4(2)	Mn(1)-P(3)-C(32)	114.2(4)	112.0(4)
S(1)-Mn(2)-C(4)	89.0(5)	92.6(4)	S(3)-P(3)-C(31)	100.4(4)	101.6(4)
S(1)-Mn(2)-C(5)	175.4(4)	178.6(4)	S(3)-P(3)-C(32)	108.4(4)	104.8(4)
S(1)-Mn(2)-C(6)	90.9(5)	92.7(5)	C(31)-P(3)-C(32)	100.4(5)	100.1(5)
S(3)-Mn(2)-P(2)	84.1(2)	85.0(2)	Mn(1)-N-C	98.3(9)	103.2(8)
S(3)-Mn(2)-C(4)	94.2(5)	92.9(4)	Mn(1)-N-C(11)	139.1(8)	129.1(9)
S(3)-Mn(2)-C(5)	87.1(4)	90.2(5)	C-N-C(11)	122.5(11)	127.7(11)
S(3)-Mn(2)-C(6)	175.6(5)	174.3(5)	S(1)-C-S(2)	119.3(7)	124.1(6)
P(2)-Mn(2)-C(4)	175.0(5)	177.7(4)	S(1)-C-N	114.9(9)	107.6(8)
P(2)-Mn(2)-C(5)	93.0(4)	93.9(5)	S(2)-C-N	125.7(9)	128.2(9)
P(2)-Mn(2)-C(6)	91.6(5)	89.5(5)			

S(3) des Nachbarmoleküls beeinflußt. Der Diederwinkel zwischen dem Aromaten und der durch Mn(1), N, C, C(11) definierten Ebene beträgt 39,8° (Molekül B: 36,8°). Beide Moleküle A und B zeigen also keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Ringkonformationen.

Die Phosphansulfidbrücke S(3)-P(3) ist in ihrer Geometrie weitgehend identisch mit derjenigen der Ausgangsverbindung $\underline{\underline{1}}\underline{\underline{a}}$[46]. In beiden Fällen beträgt der P=S-Abstand ca. 206 pm, während die P(2)-S(2)-Distanz mit 214 pm deutlich verlängert ist und somit keinen π-Anteil mehr aufweist. Gleichzeitig verkürzt sich die Mn(2)-P(2)-Bindung auf 229 pm. In der NCS_2-Gruppe zeigt der C-N-Abstand mit ca. 128 pm hohen Doppelbindungsgrad[70], die C-S-Distanzen entsprechen Einfachbindungen[70]. Die erheblichen Unterschiede in den C-S-Bindungslängen sind auf eine ungenügende Verfeinerung in der Raumgruppe P1 zurückzuführen. Schließlich ist der mit ca. 97° sehr kleine Winkel an S(2) bemerkenswert. Die Winkelsumme von ca. 305° am zentralen S(1)-Atom kennzeichnet die pyramidale Geometrie und damit das Chiralitätszentrum. Alle übrigen Bindungsabstände und -winkel entsprechen in etwa den Erwartungswerten[46,70] (vgl. Tab. 1).

2. Diskussion der Massen-, IR- und NMR-Spektren

Während sich die Molmassen von $\underline{\underline{2}}\underline{\underline{b}}\underline{\underline{x}}$-$\underline{\underline{z}}$ wegen der durch die Phenylgruppen am Phosphor bedingten geringeren Flüchtigkeit nur durch Felddesorptions-Massenspektren belegen ließen, geben die elektronenstoßinduzierten Spektren von $\underline{\underline{2}}\underline{\underline{a}}\underline{\underline{x}}$-$\underline{\underline{z}}$ infolge ihres charakteristischen, einheitlichen Fragmentierungsschemas (vgl. Tab. 2) einen guten Einblick in den ungewöhnlichen Molekülaufbau. Ausgehend von den mit nur schwacher Intensität auftretenden Molekülpeaks findet sechsfacher Kohlenoxidverlust statt, wobei schon nach dem vierten bzw. sechsten CO-Austritt der Abbau des Isothiocyanats folgt. Statt diesem kann auch zunächst ein $P(CH_3)_2$-Bruchstück eliminiert

Tab. 2. Elektronenstoßinduzierte Massenspektren der Tricyclen 2ax-z (70 eV, 200 °C; m/e, Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Basispeak mit I = 100 %)

Fragment m/e	2ax	2ay	2az
$[M]^+$	537 (7)	551 (8)	599 (4)
$[M - 3\ CO]^+$	453 (23)	467 (16)	515 (8)
$[M - 4\ CO]^+$	425 (10)	439 (7)	487 (4)
$[M - 6\ CO]^+$	369 (18)	383 (12)	431 (6)
$[M - 4\ CO - R'NCS]^+$	352 (5)	352 (3)	352 (3)
$[M - 6\ CO - R'NC]^+$	328 (30)	328 (9)	328 (5)
$[M - 6\ CO - PR_2]^+$	308 (32)	322 (30)	370 (14)
$[M - 6\ CO - R'NCS]^+$	296 (15)	296 (7)	296 (4)
$[MnSPR_2MnS]^+$	235 (36)	235 (21)	235 (14)
$[MnSPRMnS]^+$	220 (7)	220 (4)	220 (4)
$[MnSPMnS]^+$	205 (3)	205 (2)	205 (2)
$[SPR_2MnS]^+$	180 (11)	180 (12)	180 (7)
$[SPR_2Mn]^+$	148 (17)	148 (10)	148 (8)
$[R_2HPS]^+$	94 (26)	94 (84)	94 (86)
$[R'NCS]^+$	73 (100)	87 (100)	135 (100)

werden. Ab m/e = 235 fragmentieren 2ax-z entsprechend 1a[44].

In Übereinstimmung mit dem unsymmetrischen Molekülgerüst erscheinen im 5µm-Bereich (CCl_4) der IR-Spektren von 2ax-z, bx-z sechs gut aufgelöste, intensive, für jede Spezies 2ax-z bzw. 2bx-z praktisch lagekonstante C≡O-Absorptionen (vgl. Tab. 3). Ein charakteristisches Merkmal der Mn-N=C-S-Teilstruktur ist die

Tab. 3. Einige charakteristische Absorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von 2ax-z, bx-z

2ax	2ay	2az	2bx	2by	2bz	Zuordnung
2036 sst	2036 sst	2036 sst	2039 sst	2039 sst	2039 sst	ν(C≡O)[a]
2018 sst	2018 sst	2018 sst	2020 sst	2020 sst	2022 sst	
1965 st	1965 st	1966 st	1973 st	1973 st	1973 st	
1950 st	1949 st	1950 st	1952 st	1951 st	1954 st	
1933 st	1933 st	1933 st	1940 st	1940 st	1941 st	
1924 st	1923 st	1928 sch	1929 st	1927 st	1929 st	
1575 m	1560 m	1505 m	1572 m	1557 m	1506 m	ν(C=N)[b]
944 s-m	960 s-m	971 s-m	940 s-m	953 s-m	966 s-m	$\nu(CS_2)$[b]
519 m	523 m	523 m	546 m	551 m	550 m	ν(P=S)[c]
508 s-m	509 s-m	514 s-m				ν(P-S)[c]

a) In CCl_4.- b) In KBr.- c) In Polyethylen.

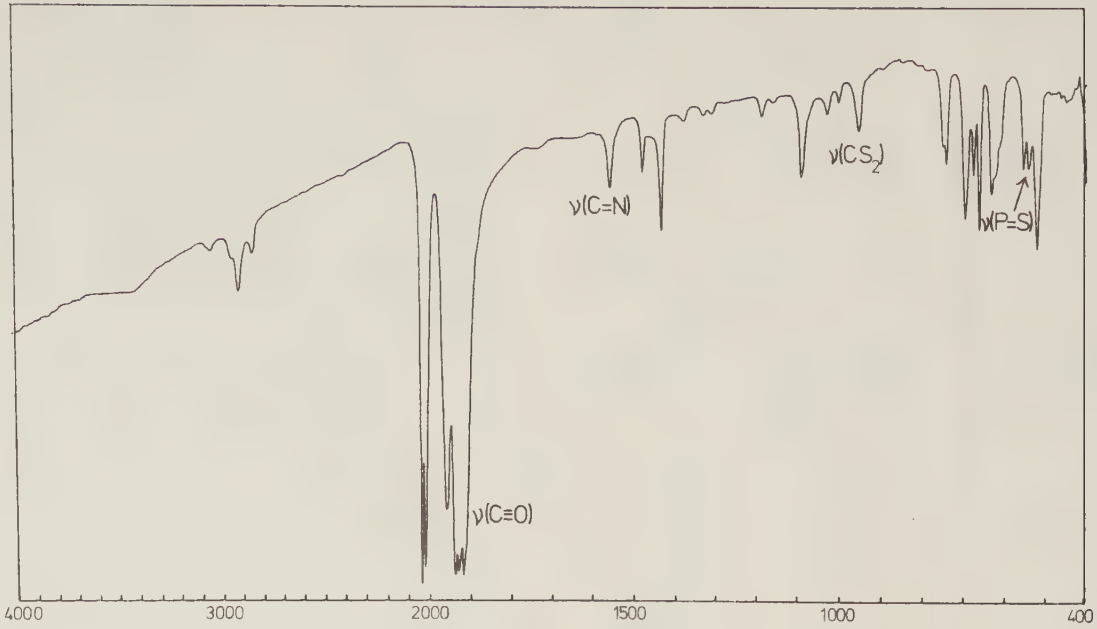


Abb. 2. IR-Spektrum (in KBr) von $\overline{S\text{-}P(C_6H_5)_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S=P(C_6H_5)_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S\text{-}C=NC_2H_5}$ (2by) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

C=N-Valenzschwingung, die, wie in anderen Arbeiten[78-80], zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} gefunden wird (vgl. Abb. 2) und bei 2az,bz infolge zusätzlicher Konjugation mit dem Aromaten langwellig verschoben ist. Für die CS_2-Gruppe beobachtet man im Erwartungsbereich von Dithiocarbonimidato-Komplexen[78] eine Bande zwischen 940 und 970 cm^{-1}.

Die verschiedenen Phosphor-Schwefel-Abstände machen sich auch in den IR-Spektren bemerkbar. Im Bereich von 500 - 550 cm^{-1} tauchen zwei Sorten von P-S-Absorptionen auf. ν(P=S) verändert gegenüber 1a,b seine Lage kaum[45] und zeigt damit den signifikanten π-Anteil dieser Bindung, während ν(P-S) von 2ax-z bei deutlich niedrigerer Energie (ca. 510 cm^{-1}) auftritt. Diese Schwingung läßt sich in den Spektren von 2bx-z nicht mit Sicherheit zuordnen, da sie von intensiven Aromatenabsorptionen verdeckt ist.

In den ^{1}H-NMR- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von 2ax-z erkennt man im Bereich von δ = 1.2 - 1.9 bzw. δ = 18 - 26 (vgl. Tab. 4) vier getrennte Dubletts (vgl. Abbn. 3 und 4), da die Methylgruppen an den beiden Phosphoratomen wegen des starren Molekülgerüsts verschiedene chemische Umgebung besitzen und die daraus resultierenden vier Resonanzsignale durch zusätzliche Kopplung mit ^{31}P verdoppelt werden. Gegenüber 1a[45] ist diese Wechselwirkung um 1 - 2 Hz geringer. Im Gegensatz zu 2ax,ay spalten in den Spektren von 2bx,by die Signale der direkt an den Stickstoff gebundenen Methyl- bzw. Methylenprotonen auf. Ob es sich dabei um eine $^4J_{HP}$- oder $^5J_{HP}$-Kopplung handelt, läßt sich nicht eindeutig festlegen. Das $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Signal der NCS_2-Gruppierung erscheint im Erwartungsbereich ähnlich substituierter Kohlenstoffatome[81]

Tab. 4. ^{1}H-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 2ax-z, bx-z

	^{1}H-NMR[a]		$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR[b]		$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR[c]		Zuordnung
2ax	1.24 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 5.9	18.32 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 22.6	87.5 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 31.3	PCH_3
	1.45 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 5.6	22.18 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 24.1	106.7 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 31.3	
	1.53 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 6.8	23.34 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 22.6			
	1.85 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 6.8	25.44 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 19.6			
	2.36 (s)		46.23 (s)				NCH_3
			213-223 (m)				MnCO
2ay	1.27 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 5.6	18.37 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 22.6	87.8 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 29.7	PCH_3
	1.48 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 5.4	22.30 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 21.1	107.5 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 29.7	
	1.54 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 6.8	23.43 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 23.6			
	1.86 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 6.8	25.37 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 18.1			
	0.80 (t)[d]		15.27 (s)				$NCH_2\underline{C}H_3$
	2.4-3.2 (m)[d]		53.97 (s)				$N\underline{C}H_2CH_3$
			213-223 (m)				MnCO
2az	1.24 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 5.6	18.26 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 21.9	86.6 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 31.3	PCH_3
	1.44 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 5.4	21.93 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 21.9	104.9 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 31.3	
	1.64 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 7.1	23.51 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 21.9			
	1.88 (d)	$^{2}J_{HP}$ = 7.1	25.74 (d)	$^{1}J_{CP}$ = 19.6			
	6.8-8.1 (m)		122.68 (s)				NC_6H_5
			127.93 (s)				
			129.28 (s)				
			145.79 (s)				
			213-219 (m)				MnCO
2bx	2.59 (d)	$^{3}J_{HP}$ = 0.6	29.69 (s)				NCH_3
	7.2-8.6 (m)		129-150 (m)		110.4 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 26.4	PC_6H_5
					121.1 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 26.4	
			215-223 (m)				MnCO
2by	0.99 (t)[d]		14.79 (s)				$NCH_2\underline{C}H_3$
	1.9-2.5 (m)[d]	$^{3}J_{HP}$ = 0.6	53.56 (s)				$N\underline{C}H_2CH_3$
	2.9-3.5 (m)[d]	$^{3}J_{HP}$ = 0.6					
	7.2-8.6 (m)		128-150 (m)		110.7 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 26.4	PC_6H_5
					122.3 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 26.4	
			215-223 (m)				MnCO
2bz	6.3-8.6 (m)		128-146 (m)		108.4 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 27.0	NC_6H_5 und
					126.1 (d)	$^{3}J_{PP}$ = 27.0	PC_6H_5
			215-223 (m)				MnCO

a) 2ax-z in D_6-Benzol, 2bx-z in D_6-Aceton.- b) In $CDCl_3$ bei T = 243 K.- c) In Toluol.- d) Weitere

Tabellen siehe Tab. und Abbn und

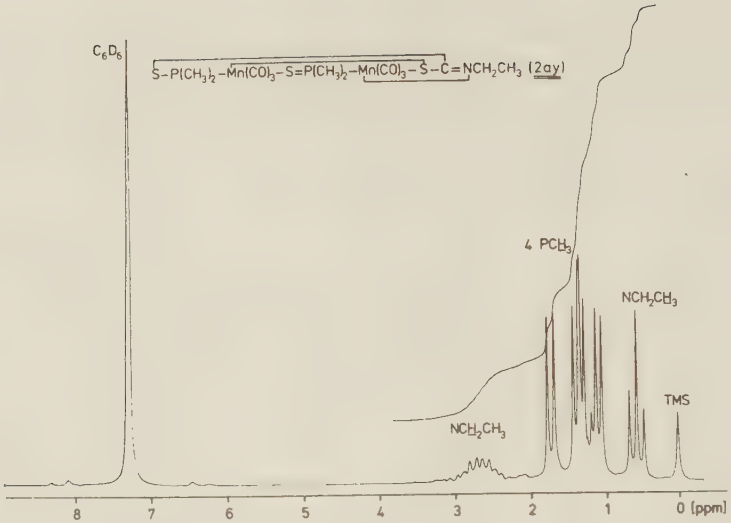


Abb. 3. 80 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des Tricyclus 2ay (in [D_6]Benzol)

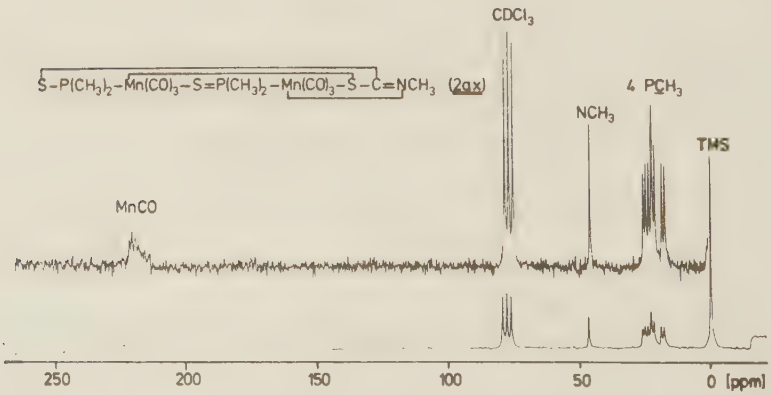
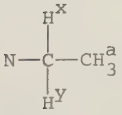


Abb. 4. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des Tricyclus 2ax (in $CDCl_3$, -30 °C)

bei δ = 175 (2az) bzw. 177 (2bz) durch Kopplung mit den beiden unterschiedlichen ^{31}P-Atomen als Dublett von Dubletts (2az: $^{2}J_{CP}$ = 34 Hz, $^{3}J_{CP}$ = 3 Hz; 2bz: $^{2}J_{CP}$ = 23 Hz, $^{3}J_{CP}$ = 9 Hz).

Infolge der Chiralität der vorliegenden Verbindungen gehen die Protonen der Methylengruppen von 2ay,by in Diastereotope mit erheblich unterschiedlicher chemischer Verschiebung über, was zu einem A_3MN- (2ay) bzw. A_3MNX- (2by) Aufspaltungsmuster in den ^{1}H-NMR-Spektren führt, die nach 1. Ordnung nicht zu interpretieren sind (vgl. Abbn. 3 und 5). Die Lösung des Problems gelang mit Hilfe eines computergesteuerten Iterationsprogramms[82] unter Verwendung von Parametern aus ähnlichen Verbindungen[83] und Doppelresonanzexperimenten ($^{2}J_{HH}$ ≈ 12.5 Hz), wobei in beiden Fällen in [D_6]Benzol gemessene ^{1}H-NMR-Spektren zugrunde gelegt wurden (vgl. Tab. 5).

Tab. 5. Nach zweiter Ordnung korrigierte chemische Verschiebungen δ [ppm] sowie Kopplungskonstanten J [Hz] der Ethylgruppe in den ^{1}H-NMR-Spektren von 2ay,by (in C_6D_6)



	2ay	2by
δ H(a)	0.80	0.64
δ H(x)	2.64	2.14
δ H(y)	2.89	2.79
$^{2}J_{H(x)H(y)}$	12.12	12.81
$^{3}J_{H(x)H(a)}$	6.65	7.04
$^{3}J_{H(y)H(a)}$	6.93	6.48
$J_{H(x,y)P}$		0.60

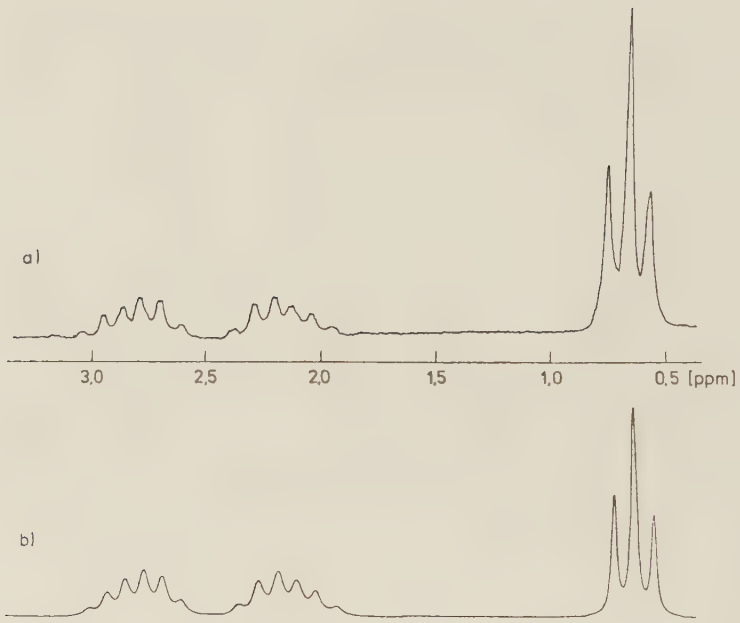


Abb. 5. 80 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des Tricyclus 2by im Bereich von δ = 0.5 - 3.0 ppm; a) im [D_6]Benzol gemessen, b) computersimuliert

II. Versuche zur Synthese P=S-haltiger Ferracyclopentadiene am Cyclopentadienyleisen-Komplexrumpf

Da am Cyclopentadienylnickel-System[47] austauschbare Liganden fehlen, bleibt die P=S-heteroanaloge Alkintrimerisierung in diesem Falle auf der Stufe des Nickelacyclopentadiens stehen[54]. Es lag nahe, nach einem ähnlichen Metallfragment zu suchen, das die geforderte Bedingung erfüllt. Die noch nicht beschriebene CO-haltige Verbindung $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)\text{-}S{=}PR_2]_n$ (n = 1 oder 2) sollte formal allen Anforderungen entsprechen und nicht nur den notwendigen zusätzlichen Liganden enthalten, sondern auch eine potentielle Möglichkeit für den bisher noch ausstehenden Zugang zu einem dreigliedrigen Ringsystem[51,84] des Typs $(\eta^5\text{-}C_5H_5)\overline{Fe(CO)\text{-}S{=}PR_2}$ bieten, das als Ausgangspunkt für die P=S-heteroanaloge Alkintrimerisierung betrachtet wird.

1. η^1-Thiophosphinito-Komplexe von Eisen und ihre potentielle Verwendung für die P=S-heteroanaloge Alkintrimerisierung

Zum Syntheseversuch von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)\text{-}S{=}PR_2]_n$ boten sich vor allem zwei Wege an. Ausgehend von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2X$ (X = Br, I) führt die Substitution eines CO-Moleküls durch sekundäre Phosphansulfide, im Gegensatz zur Reaktion mit Triphenylphosphan[85,86], auch bei Anwendung unterschiedlichster Bedingungen (THF, 1,2-Dimethoxyethan, Toluol; thermisch oder photochemisch) nicht zum Erfolg. In Analogie zum Mangansystem[87,88] wäre dann eine Halogenwasserstoffabspaltung[44,45] denkbar gewesen. Wegen der günstigen Erfahrungen bei $BrMn(CO)_5$ (vgl. S. 5) wurde $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2Br$ anschließend gleichzeitig mit NEt_3 und dem

betreffenden sekundären Phosphansulfid behandelt. Jedoch entstehen hier unter Bromwasserstoffeliminierung in guter Ausbeute die hellgelben, luftstabilen, bei 20 °C in Chlorkohlenwasserstoffen leicht zersetzlichen η^1-Thiophosphinito-Komplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}PR_2{=}S$ (3a-f)[66], von denen bisher nur die auf andere Weise erhaltenen Derivate mit R = CH_3[89] und R = CF_3[90] bekannt waren. Von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}P(CF_3)_2{=}O$ wurde die Kristallstruktur ermittelt[91]. Außerdem ist kürzlich das durch Schwefelung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}As(t\text{-}Bu)_2$ gewonnene Arsenhomologe[92] von 3d beschrieben worden.

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2Br \xrightarrow[\text{- [HNEt}_3\text{]Br}]{\text{+ R}_2\text{HPS/NEt}_3} (\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}PR_2{=}S \quad (3)$$
$$\text{+ Na[(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{PS]}$$
$$\text{- NaBr}$$

R	CH_3	C_2H_5	n-C_3H_7	t-C_4H_6	c-C_6H_{11}	C_6H_5
	3a	3b	3c	3d	3e	3f

Aus 3a-f läßt sich weder thermisch noch photochemisch ein CO-Molekül durch das Thiophosphinit-S-Atom verdrängen. Von den zahlreichen Zersetzungsprodukten sind $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ und Ferrocen eindeutig charakterisiert worden. Ähnliche Ergebnisse liegen bei verwandten Systemen vor[90,92]. Die P=S-haltigen Komplexe 3a-f sind so stabil, daß auch in Gegenwart von elektronenarmen Alkinen keine definierte Reaktion[93-95], insbesondere im Hinblick auf die Bildung eines Heteroferracyclopentadiens eintritt.

2. Diskussion der Massen- und IR-Spektren sowie Vergleich der ^1H-, $^{13}C\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}PR_2{=}S$ und $R_2HP{=}S$

Die Zusammensetzung der Eisenverbindungen ergibt sich nur aus den Felddesorptions-Massenspektren zweifelsfrei. In den elektronenstoßinduzierten Spektren beobachtet man die Molekülpeaks nicht oder nur mit sehr geringer Intensität (vgl. Tab. 6). Sie zeigen ein einheitliches, für den Verbindungstyp charakteristisches Fragmentierungsschema. Dem zweifachen CO-Austritt schließt sich zunächst eine Alkeneliminierung an, der Abbau des zweiten P-Organylliganden führt zum $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)FePS]^+$-Ion. Mit relativ hoher Intensität tritt auch das Bruchstück $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe]^+$ auf.

Entsprechend der symmetrischen und antisymmetrischen C≡O-Valenzschwingung erscheinen in den IR-Spektren der Eisenkomplexe je zwei scharfe Absorptionen (vgl. Tab. 7 und Abb. 6), die mit zunehmendem +I-Effekt der P-Organylliganden eine langwellige Verschiebung erfahren. Verglichen mit dem Arsenhomologen[92] stellt man bei $\underline{\underline{3d}}$ (R = t-C_4H_9) eine Frequenzerniedrigung von ν(C≡O) fest. Eine Gegenüberstellung von $\underline{\underline{3f}}$ und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}P(C_6H_5)_2{=}O$[96] zeigt den umgekehrten Effekt. Bezüglich des elektronischen Effekts sind die PR_2=S- also zwischen den AsR_2=S- und PR_2=O-Liganden einzuordnen. Die P=S-Valenzschwingung läßt sich eindeutig zwischen 624 und 628 cm^{-1} festlegen. Für die $Fe(CO)_2$-Gruppierung sind aufgrund der niedrigen Symmetrie des ganzen Moleküls vier IR-aktive FeCO-Deformationsschwingungen zu erwarten. Mit Ausnahme der t-Butyl-Verbindung konnten jedoch jeweils immer nur drei Banden im fraglichen Bereich eindeutig zugeordnet werden.

Tab. 6. Elektronenstoßinduzierte Massenspektren der η^1-Thiosphosphinito-Komplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}PR_2{=}S$ (3a-f) (70 eV, 200 °C; m/e, Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Basispeak mit I = 100 %)

3a	3b	3c	3d	3e	3f	Fragment
270 (2)	298 (1)					$[M]^+$ a)
242 (53)	270 (45)	298 (32)	326 (18)	378 (16)	366 (26)	$[M - CO]^+$
214 (100)	242 (100)	270 (100)	298 (53)	350 (100)	338 (100)	$[M - 2\ CO]^+$
198 (30)	214 (35)	228 (23)	242 (37)	268 (12)		$[C_5H_5FeHP(S)R]^+$
			186 (42)		186 (81)	$[C_5H_5FeP(S)H_2]^+$
184 (36)	184 (62)	184 (47)	184 (100)	184 (47)		$[C_5H_5FePS]^+$
121 (40)	121 (56)	121 (38)	121 (35)	121 (28)	121 (37)	$[C_5H_5Fe]^+$

a) Durch Felddesorptionsmassenspektren (8 kV) eindeutig belegt, siehe experimenteller Teil

Tab. 7. Einige charakteristische Absorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren der Thiophosphinito-Komplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}PR_2{=}S$ (3a-f)

3a	3b	3c	3d	3e	3f	Zuordnung
2030 st-sst	2027 st-sst	2026 st-sst	2012 st-sst	2017 st-sst	2034 st-sst	$\nu_s(C{\equiv}O)$ [a]
1982 sst	1980 sst	1979 sst	1969 sst	1974 sst	1987 sst	$\nu_{as}(C{\equiv}O)$
625 m	625 m	624 m	628 m	628 m	628 m	$\nu(P{=}S)$ [b]
589 m	587 m	586 m	604 m	589 m	605 m	$\delta(FeCO)$ [b,c]
574 m	568 m	578 sch	593 m	576 sch	584 m	
560 m	552 m	565 m	570 m	568 m	568 m	
			554 m			

a) In CCl_4.- b) In KBr.- c) In Polyethylen.

Abb. 6. IR-Spektrum (in KBr) von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}P(n\text{-}C_3H_7)_2{=}S$ (3c) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Tab. 8. ^{31}P- bzw. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten [δ in ppm] der Verbindungen $R_2HP{=}S$ und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}PR_2{=}S$ (3a-f)

R	R_2HPS[a]	$\eta^5\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2\text{-}PR_2{=}S$[b]	Δ ppm
CH_3	4.1	56.3 (s)	52.2
	$^1J_{PH}$ = 447 Hz		
C_2H_5	30.9 (dm)	83.4 (s)	52.5
	$^1J_{PH}$ = 432 Hz		
n-C_3H_7	28.2 (dm)	82.5 (s)	54.3
	$^1J_{PH}$ = 436 Hz		
t-C_4H_9	73.9 (d)	130.1 (s)	56.2
	$^1J_{PH}$ = 417 Hz		
c-C_6H_{11}	47.1 (dm)	98.3 (s)	51.2
	$^1J_{PH}$ = 422 Hz		
C_6H_5	20.6 (dm)	73.7 (s)	53.1
	$^1J_{PH}$ = 469 Hz		

a) In THF.- b) In Toluol.

In den ^{31}P-NMR-Spektren der Eisenkomplexe 3a-f (vgl. Tab. 8) findet man die bei P-Metallkoordinierung übliche Tieffeldverschiebung gegenüber den Liganden R_2HPS, die mit ca. 55 ppm auffallend konstant ist.

Vergleicht man die ^1H-NMR-Spektren der Eisenkomplexe 3a-f und der Liganden R_2HPS miteinander, so fällt neben der Hochfeldverschiebung der P-Organylprotonen die starke Solvensabhängigkeit des Signals der C_5H_5-Protonen auf (vgl. Tab. 9). In C_6D_6 beobachtet man es um δ = 4.2 ppm, in $CDCl_3$ um 5.0 ppm und in [D_6]Aceton bei etwa 5.2 ppm durch Kopplung mit ^{31}P [$^3J_{HP} \sim 1$ Hz]

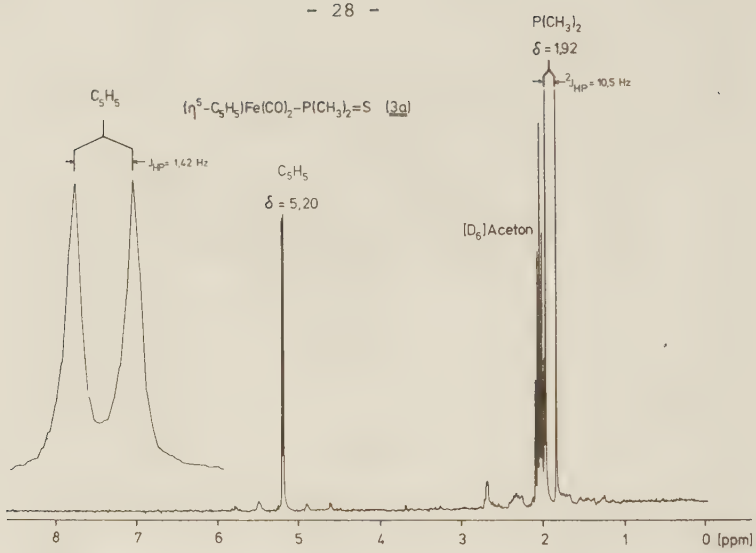


Abb. 7. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}P(CH_3)_2\text{=}S$ (3a) in $[D_6]$Aceton

als Dublett. Im Gegensatz zu Lit.[89] resultiert auch für die Methylverbindung in $[D_6]$Aceton ein Dublett mit der Kopplungskonstanten $^{3}J_{HP}$ = 1.4 Hz (vgl. Abb. 7).

Bei der Fixierung von R_2HPS an den $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2$-Komplexrumpf tritt im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung der an den Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome auf, die von einer signifikanten Verringerung der CP-Wechselwirkungskonstanten begleitet ist (vgl. Tab. 9 und Abb. 8). Die C-Atome des Cyclopentadienyl-Restes koppeln mit dem ^{31}P-Kern nicht, sie werden in der Reihe R = C_6H_5, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, t-C_4H_9, c-C_6H_{11}, entsprechend dem ansteigenden +I-Effekt der Organylreste am Phosphor, zunehmend abgeschirmt. Als Dublett erscheinen die äquivalenten Carbonyl-C-Atome bei δ = 212 ppm, wobei die Kopplungskonstante $^{2}J_{CP}$ mit etwa 24 Hz wesentlich kleiner ist als in ähnlichen, schwefelfreien Spezies[97,98].

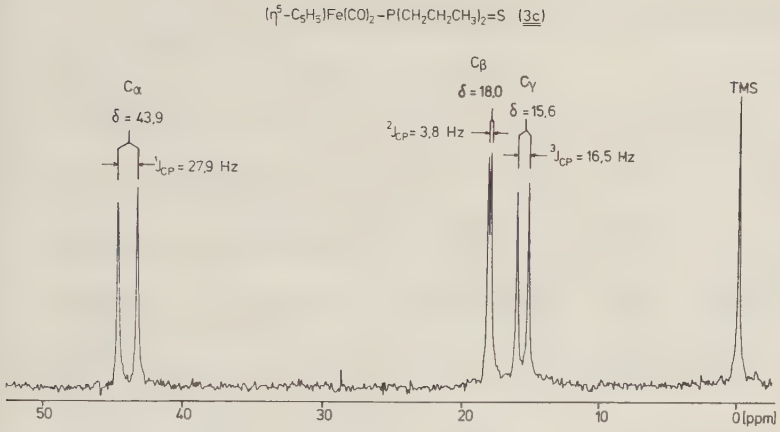


Abb. 8. Ausschnitt aus dem $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 3c (in $CDCl_3$)

Tab. 9. ^1H- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten der Verbindungen $R_2HP{=}S$ und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}PR_2{=}S$ (3a-f) [δ in ppm, J in Hz]

P	^1H-NMR[a]				$^{13}C\{^1H\}$-NMR[b]			
CH_3	1.82	(dd)	$^2J_{HP}$ = 14.2 $^3J_{HH}$ = 4.6	$P(CH_3)_2$	18.89 (d)	$^1J_{CP}$ = 55.0	$P(CH_3)_2$
	6.94	(dm)	$^1J_{HP}$ = 451.0	PH			
CH_3	1.80	(d)	$^2J_{HP}$ = 10.3	$P(CH_3)_2$	32.46 (d)	$^1J_{CP}$ = 33.0	$P(CH_3)_2$
(3a)	4.13	(d)	$^3J_{HP}$ = 1.2	C_5H_5	88.48 (s)		C_5H_5
					212.08 (d)	$^2J_{CP}$ = 25.7	FeCO
C_2H_5	0.9-1.4	(dt)[c]		$P(CH_2\underline{C}H_3)_2$	7.00 (d)	$^2J_{CP}$ = 4.6	$P(CH_2\underline{C}H_3)_2$
	1.6-2.0	(m)[c]		$P(\underline{C}H_2CH_3)_2$	23.09 (d)	$^1J_{CP}$ = 52.3	$P(\underline{C}H_2CH_3)_2$
	6.36	(dm)	$^1J_{HP}$ = 434.1	PH			
C_2H_5	1.2	(dt)[c]		$P(CH_2\underline{C}H_3)_2$	8.84 (d)	$^2J_{CP}$ = 4.1	$P(CH_2\underline{C}H_3)_2$
(3b)	1.7-2.2	(m)[c]		$P(\underline{C}H_2CH_3)_2$	34.00 (d)	$^1J_{CP}$ = 27.4	$P(\underline{C}H_2CH_3)_2$
	4.16	(d)	$^3J_{HP}$ = 1.1	C_5H_5	88.12 (s)		C_5H_5
					212.27 (d)	$^2J_{CP}$ = 24.9	FeCO
$n\text{-}C_3H_7$	1.1	(t)[c]		$P(CH_2CH_2\underline{C}H_3)_2$	14.57 (d)	$^3J_{CP}$ = 15.9	$P(CH_2CH_2\underline{C}H_3)_2$
	1.6-2.2	(m)[c]		$P(\underline{C}H_2\underline{C}H_2CH_3)_2$	16.27 (d)	$^2J_{CP}$ = 3.7	$P(CH_2\underline{C}H_2CH_3)_2$
					31.95 (d)	$^1J_{CP}$ = 51.2	$P(\underline{C}H_2CH_2CH_3)_2$
	6.48	(dm)	$^1J_{HP}$ = 433.3	PH			

Fortsetzung von Tab. 9.

n-C_3H_7	0.9	(t)[c]		$P(CH_2\underline{C}H_2\underline{C}H_3)_2$	15.63	(d)	$^3J_{CP}$ = 16.5	$P(CH_2\underline{C}H_2\underline{C}H_3)_2$
(3e)	1.7-2.2	(m)[c]		$P(C\underline{H}_2\underline{C}H_2CH_3)_2$	18.03	(d)	$^2J_{CP}$ = 3.8	$P(CH_2\underline{C}H_2CH_3)_2$
					43.89	(d)	$^1J_{CP}$ = 27.9	$P(\underline{C}H_2CH_2CH_3)_2$
	4.17	(d)	$^3J_{HP}$ = 1.1	C_5H_5	88.10	(s)		C_5H_5
					212.42	(d)	$^2J_{CP}$ = 24.5	FeCO
t-C_4H_9	1.28	(d)	$^3J_{HP}$ = 16.4	$P[C(C\underline{H}_3)_3]_2$	27.24	(d)	$^2J_{CP}$ = 2.3	$P[C(\underline{C}H_3)_3]_2$
					35.77	(d)	$^1J_{CP}$ = 42.2	$P[\underline{C}(CH_3)_3]_2$
	5.80	(d)	$^1J_{HP}$ = 416.9	PH				
t-C_4H_9	1.42	(d)	$^3J_{HP}$ = 14.2	$P[C(C\underline{H}_3)_3]_2$	29.83	(d)	$^2J_{CP}$ = 3.9	$P[C(\underline{C}H_3)_3]_2$
(3d)					45.48	(d)	$^1J_{CP}$ = 11.6	$P[\underline{C}(CH_3)_3]_2$
	4.16	(d)	$^3J_{HP}$ = 1.1	C_5H_5	85.17	(s)		C_5H_5
					212.61	(d)	$^2J_{CP}$ = 24.1	FeCO
c-C_6H_{11}	1.1-2.3	(m)		$P(C_6H_{11})_2$	25.66	(s)		C(4)
					26.48	(d)	$^3J_{CP}$ = 5.5	C(3,5) $P(C_6H_{11})_2$
					27.83	(d)	$^2J_{CP}$ = 2.8	C(2,6)
					35.77	(d)	$^1J_{CP}$ = 48.6	C(1)
	6.06	(dt)	$^1J_{HP}$ = 425.5	PH				
c-C_6H_{11}	1.2-2.4	(m)		$P(C_6H_{11})_2$	25.94	(s)		C(4)
(3e)					26.57	(d)	$^3J_{CP}$ = 4.8	C(3,5) $P(C_6H_{11})_2$
					28.35	(d)	$^2J_{CP}$ = 1.9	C(2,6)
					47.03	(d)	$^1J_{CP}$ = 20.5	C(1)
	4.17	(d)	$^3J_{HP}$ = 1.1	C_5H_5	84.99	(s)		C_5H_5
					212.00	(d)	$^2J_{CP}$ = 23.8	FeCO
C_6H_5	7.4-8.1	(m)		$P(C_6H_5)_2$	130.03	(d)	$^2J_{CP}$ = 57.0	C(2,6)
					130.07	(d)	$^3J_{CP}$ = 33.1	C(3,5) $P(C_6H_5)_2$
					132.08	(d)	$^4J_{CP}$ = 2.3	C(4)
					135.30	(d)	$^1J_{CP}$ = 72.9	C(1)
	8.02	(d)	$^1J_{HP}$ = 665.8	PH				
C_6H_5	4.14	(d)	$^3J_{HP}$ = 1.3	C_5H_5	89.01	(s)		C_5H_5
(3f)	7.0-8.3	(m)		$P(C_6H_5)_2$	127.91	(d)	$^3J_{CP}$ = 10.3	C(3,5)
					129.52	(d)	$^4J_{CP}$ = 2.3	C(4) $P(C_6H_5)_2$
					130.63	(d)	$^2J_{CP}$ = 10.3	C(2,6)
					142.19	(d)	$^1J_{CP}$ = 44.5	C(1)
					212.11	(d)	$^2J_{CP}$ = 23.9	FeCO

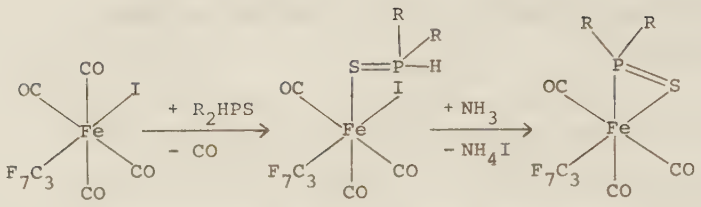
[a] R_2HPS in $CDCl_3$, 3a-f in C_6D_6. [b] In $CDCl_3$ (3a-f bei T = 243 K). [c] Auswertung nach Regeln 1. Ordnung nicht möglich, vgl. Lit.[99]. [d] Zuordnung entsprechend Lit.[100].

III. Einführung der P=S-Funktion in die heteroanaloge Alkintrimerisierung

Bekanntlich verläuft die Cyclotrimerisierung von Acetylenen über die Stufen Metallacyclopropen → -cyclopentadien → -bicycloheptadien[5-10,16], aus dem sich der Aromat durch Metallabspaltung isolieren läßt. Schon seit längerer Zeit wird nach dreigliedrigen η^2-Thiophosphinito-Komplexen des Typs $L_nM\overline{-S=}PR_2$ [L_nM = 3d-Metallrumpf] gesucht, welche als Ausgangspunkt der P=S-heteroanalog geführten Reaktion vermutet werden, sich jedoch bisher dem direkten Nachweis entzogen, da sie im Gegensatz zu entsprechenden, nicht zur Alkininsertion befähigten Verbindungen mit 4d- und 5d-Elementen sofort unter Bildung von Dimetallacyclohexadienen $[L_nM\text{-}S{=}PR_2]_2$[46,47] dimerisieren. Mit dem sterisch und elektronisch[101,102] optimal ausgestatteten $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3$-Komplexrumpf gelang nun erstmals die Isolierung und Charakterisierung dieser wichtigen Schlüsselverbindung.

1. Erstmalige Erzeugung von η^2-Thiophosphinito-Komplexen am Tricarbonyl(heptafluorpropyl)eisen-Komplexrumpf

Setzt man etherische Lösungen der sekundären Phosphansulfide R_2HPS mit $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ um, so entstehen schon um 0 °C unter CO-Substitution die rotbraunen, nur unterhalb -20 °C lagerstabilen, S-isomeren Komplexe 4a-e. Aufgrund ihrer mäßigen Löslichkeit in gesättigten Kohlenwasserstoffen lassen sie sich aus n-Hexan problemlos umkristallisieren. Eine in Anlehnung an frühere Beispiele[87,88,103,104] thermisch induzierte Umwandlung von 4a-e zu



(4)

4a-e 5a,b

R	CH_3	C_2H_5	n-C_3H_7	t-C_4H_9	c-C_6H_{11}
	a	b	c	d	e

entsprechenden P-isomeren Mercaptophosphan-Komplexen[104] mißlingt, da sich der $(C_3F_7)Fe(CO)_3I$-Rest oberhalb 50 °C zersetzt[105]. Wegen ihrer Thermolabilität und geringen Flüchtigkeit tritt nur in den Felddesorptions-Massenspektren ein Molekülpeak auf.

Die Röntgenstrukturanalyse von 4a bestätigt die trans-Anordnung der C_3F_7-Gruppe zum Iod am oktaedrisch konfigurierten Eisenatom (vgl. Abb. 9). Aufgrund von Hyperkonjugationseffekten[101,102] ist der Fe-C(4)-Abstand auf 200 pm verkürzt[106-108] (vgl. Tab. 10). Bemerkenswerterweise befinden sich die Atome C(5) und C(6) des Perfluorpropylrestes in der von I, Fe, C(1), C(3) und C(4) gebildeten Oktaederebene, was nur mit den interatomaren Abstoßungskräften der Fluoratome begründet werden kann. Während die P=S-Bindung mit 200 pm merkliche π-Wechselwirkungen aufweist, befinden sich die Fe-I-[109,110] und Fe-S-Distanzen[111] mit 267 bzw. 238 pm im oberen Erwartungsbereich von Einfachbindungen. Von der durch die Atome I, Fe, S, C(2) und C(4) aufgespannten Ausgleichsebene weicht der Phosphor 62 pm ab. Berücksichtigt man die durch die Geometrie am Phosphor vorgegebene Orientierung des Wasser-

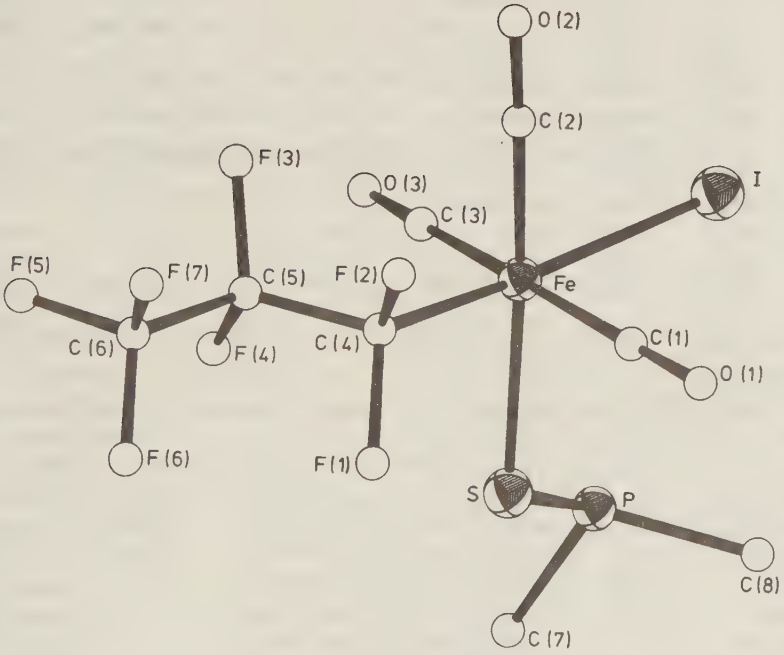


Abb. 9. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von 4a. Zur besseren Übersicht sind die F-, O- und C-Atome vereinfacht gezeichnet.

stoffatoms, so ist die basenunterstützte HI-Eliminierung aus 4a-e, welche die gelben η^2-Thiophosphinito-Komplexe $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3\text{-}S{=}PR_2$ (5a-e) liefert, sehr begünstigt. Ligandenaustauschprozesse unter Bildung von $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_2(NH_3)_2I$[112] spielen hierbei keine Rolle. Geringe Ausbeuten und Thermolabilität verhindern jedoch die Isolierung von analysenreinem 5c-e. Auch die Ausbeuten der nicht sublimierbaren Heterocyclen 5a,b leiden unter der sehr guten Löslichkeit in n-Pentan.

Tab. 10. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in 4a, 5b und 6bz

Atome	Abstand			Atome	Abstand		
	4a	5b	6bz		4a	5b	6bz
Fe-I	267.3(1)			F(7)-C(6)	128.3(9)	130.6(4)	132.9(8)
Fe-S	237.6(2)	241.4(1)	235.6(2)	O(1)-C(1)	113.4(7)	113.1(4)	114.2(7)
Fe-P		223.0(1)		O(2)-C(2)	113.4(7)	112.6(4)	114.5(7)
Fe-C(1)	184.5(6)	183.0(3)	182.2(6)	O(3)-C(3)	112.5(6)	113.7(4)	113.2(7)
Fe-C(2)	179.0(7)	183.1(3)	181.0(6)	O(4)-C(31)			123.1(9)
Fe-C(3)	185.0(6)	180.2(3)	180.7(6)	O(5)-C(31)			138.5(7)
Fe-C(4)	199.4(7)	200.1(3)	198.6(7)	O(5)-C(32)			144.5(9)
Fe-C(40)			200.5(7)	O(6)-C(41)			118.1(6)
S-P	200.6(2)	201.1(1)	200.1(3)	O(7)-C(41)			134.6(6)
P-C(7)	180.8(6)	184.1(3)	181.3(5)	O(7)-C(42)			150.2(5)
P-C(8)	179.1(6)	182.7(3)	180.3(6)	C(4)-C(5)	148.0(9)	152.8(4)	152.5(9)
P-C(30)			182.8(5)	C(5)-C(6)	155.0(10)	154.8(4)	149.0(11)
F(1)-C(4)	140.2(6)	138.1(3)	142.5(6)	C(7)-C(10)		154.5(5)	154.9(7)
F(2)-C(4)	141.1(7)	138.7(3)	142.4(6)	C(8)-C(9)		154.5(4)	151.9(8)
F(3)-C(5)	135.8(7)	135.2(3)	138.7(7)	C(30)-C(31)		140.7(9)	
F(4)-C(5)	139.0(8)	134.0(4)	136.3(7)	C(30)-C(40)		135.6(9)	
F(5)-C(6)	131.7(9)	129.5(4)	132.9(8)	C(40)-C(41)		155.5(7)	
F(6)-C(6)	129.4(9)	130.9(4)	132.7(8)				

Fortsetzung von Tab. 10.

Atome	Winkel			Atome	Winkel		
	4a	5b	6bz		4a	5b	6bz
I-Fe-S	98.3(1)			Fe-C(2)-O(2)	178.3(7)	179.2(3)	175.4(7)
I-Fe-C(1)	89.5(2)			Fe-C(3)-O(3)	177.7(6)	177.3(3)	176.1(7)
I-Fe-C(2)	86.0(2)			Fe-C(4)-F(1)	114.1(4)	112.7(2)	114.6(4)
I-Fe-C(3)	85.4(2)			Fe-C(4)-F(2)	111.6(4)	112.4(2)	112.6(4)
I-Fe-C(4)	172.7(2)			Fe-C(4)-C(5)	120.2(4)	117.0(2)	121.8(5)
S-Fe-P		51.13(3)		F(1)-C(4)-F(2)	102.9(4)	103.1(2)	100.1(4)
S-Fe-C(1)	87.0(2)	91.9(1)	87.0(2)	F(1)-C(4)-C(5)	104.2(5)	104.9(2)	102.6(5)
S-Fe-C(2)	175.7(2)	91.1(1)	87.9(2)	F(2)-C(4)-C(5)	101.8(5)	105.5(2)	102.3(5)
S-Fe-C(3)	88.6(2)	99.4(1)	176.2(3)	F(3)-C(5)-F(4)	107.8(5)	108.5(3)	105.8(5)
S-Fe-C(4)	87.7(2)	166.7(1)	88.0(2)	F(3)-C(5)-C(4)	110.0(6)	108.6(2)	106.9(6)
S-Fe-C(40)			87.4(2)	F(3)-C(5)-C(6)	105.8(6)	105.1(3)	104.7(6)
P-Fe-C(1)		89.1(1)		F(4)-C(5)-C(4)	106.7(6)	108.8(3)	108.0(6)
P-Fe-C(2)		87.6(1)		F(4)-C(5)-C(6)	104.6(6)	106.3(3)	106.7(6)
P-Fe-C(3)		150.5(1)		C(4)-C(5)-C(6)	121.2(6)	119.1(3)	123.5(6)
P-Fe-C(4)		115.6(1)		F(5)-C(6)-F(6)	106.8(8)	106.6(3)	105.3(7)
C(1)-Fe-C(2)	93.0(3)	172.7(1)	172.9(3)	F(5)-C(6)-F(7)	108.4(7)	109.9(4)	107.3(6)
C(1)-Fe-C(3)	172.7(3)	92.1(2)	93.3(3)	F(5)-C(6)-C(5)	110.5(6)	112.6(3)	111.9(7)
C(1)-Fe-C(4)	86.8(3)	87.1(1)	87.8(3)	F(6)-C(6)-F(7)	106.8(7)	107.5(3)	107.3(7)
C(1)-Fe-C(40)			89.5(3)	F(6)-C(6)-C(5)	112.1(6)	110.2(3)	111.9(6)
C(2)-Fe-C(3)	91.9(3)	94.0(2)	92.1(3)	F(7)-C(6)-C(5)	112.0(8)	109.8(3)	112.8(7)
C(2)-Fe-C(4)	88.0(3)	88.4(1)	96.9(3)	P-C(7)-C(10)		113.0(2)	112.9(4)
C(2)-Fe-C(40)			85.3(3)	P-C(8)-C(9)		112.9(2)	114.1(5)
C(3)-Fe-C(4)	98.9(3)	93.9(1)	88.2(3)	P-C(30)-C(31)			114.0(4)
C(3)-Fe-C(40)			96.3(3)	P-C(30)-C(40)			114.1(6)
C(4)-Fe-C(40)			174.8(2)	C(31)-C(30)-C(40)			131.5(5)
Fe-S-P	112.6(1)	59.71(3)	100.9(1)	O(4)-C(31)-O(5)			121.5(8)
Fe-P-S		69.16(3)		O(4)-C(31)-C(30)			125.5(6)
Fe-P-C(7)		125.6(1)		O(5)-C(31)-C(30)			113.0(6)
Fe-P-C(8)		124.2(1)		O(5)-C(32)-C(33)			110.5(6)
S-P-C(7)	107.1(2)	111.9(1)	112.3(3)	O(5)-C(32)-C(37)			107.8(6)
S-P-C(8)	115.9(2)	114.3(1)	110.7(2)	C(30)-C(40)-C(41)			117.1(6)
S-P-C(30)			105.7(3)	Fe-C(40)-C(30)			129.0(4)
C(7)-P-C(8)	107.9(3)	105.3(2)	107.1(3)	Fe-C(40)-C(41)			113.7(4)
C(7)-P-C(30)			109.9(3)	O(6)-C(41)-O(7)			127.0(5)
C(8)-P-C(30)			111.2(3)	O(6)-C(41)-C(40)			123.9(5)
C(31)-O(5)-C(32)			118.1(6)	O(7)-C(41)-C(40)			108.7(4)
C(41)-O(7)-C(42)			115.8(4)	O(7)-C(42)-C(43)			105.0(4)
Fe-C(1)-O(1)	179.1(7)	179.8(2)	179.2(5)	O(7)-C(42)-C(47)			109.8(5)

Die monomere Zusammensetzung von 5a,b ergibt sich eindeutig aus den Massenspektren. Ausgehend von den intensitätsschwachen Molekülpeaks werden schrittweise alle drei CO-Liganden abgespalten. Hieran schließt sich entweder die Eliminierung des R_2P=S-Bruchstücks oder der Abbau der C_3F_7-[113] und P-Alkyl-Gruppen.

Bei 5a,b handelt es sich um die ersten Beispiele von reaktiven η^2-P=S-Komplexen mit einem 3d-Metall. Durch seinen -I-Effekt verleiht der C_3F_7-Rest den Verbindungen 5a,b eine für deren Isolierung und Identifizierung hinreichende Stabilität. Selbst bei 50 °C besteht in n-Hexan keine Neigung zu Oligo- oder Dimerisierung, wie sie bei den nicht in Substanz faßbaren η^2-P=S-Komplexen von Mangan und Nickel des Typs $L_n\overline{M\text{-}S=P}R_2$ dominiert[46,47].

Überraschend an der Kristallstruktur von 5b (vgl. Abb. 10) ist die im Einklang mit den IR-Spektren beobachtete trans-Anordnung des Schwefels zur C_3F_7-Gruppe, an dessen Stelle eigentlich das Phosphoratom zu erwarten war. Die vorliegende Geometrie des Koordinationszentrums resultiert aus einer Wanderung des Perfluorpropyl-Substituenten im Übergangszustand der Reaktion 4 → 5, die vermutlich nach einem modifizierten Berry- oder Turnstile-Mechanismus[114-117] an dem nach der Iod-Abspaltung auftretenden Intermediat erfolgt. Bemerkenswerterweise bleibt der röntgenographisch ermittelte P=S-Abstand in 5b im Vergleich zu 4a praktisch unverändert (vgl. Tab. 10). Die Fe-P-[118] und Fe-S-Kontakte[111] liegen im Erwartungsbereich. Trotz des für side-on gebundene P=S-Liganden[49] typischen P-Fe-S-Winkels von 51° und der in den Winkeln P-Fe-C(4) und P-Fe-C(3) ausgedrückten starken Deformation des Koordinationsoktaeders am Eisen ist der exocyclische Winkel C(3)-Fe-C(4) nicht aufgeweitet und befinden sich die Atome Fe, S, P, C(3) und C(4) nahezu in einer Ebene.

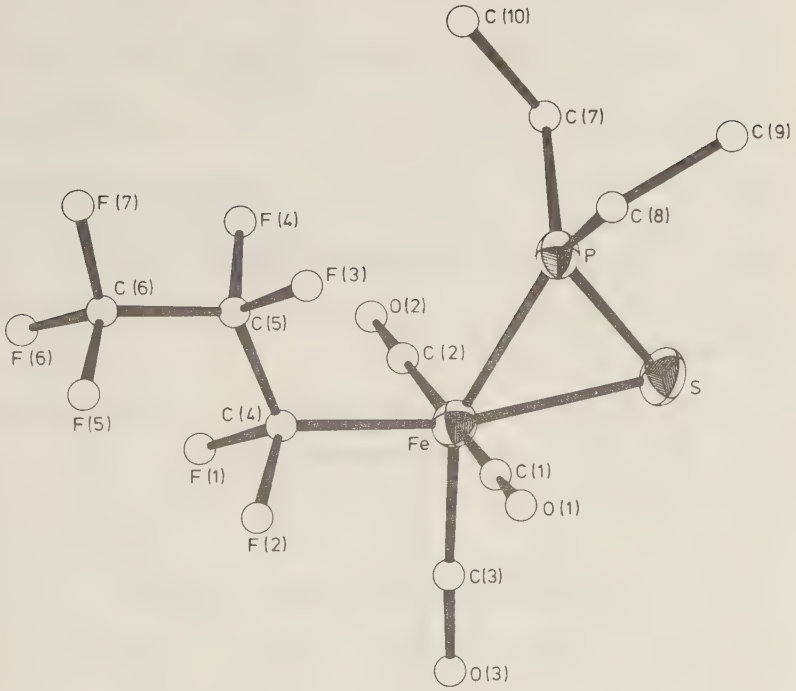


Abb. 10. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von 5b. Zur besseren Übersicht sind die F-, O- und C-Atome vereinfacht gezeichnet.

2. Diskussion der spektroskopischen Daten

Übereinstimmend mit der Kristallstruktur von 4a zeigen die IR-Spektren von 4a-e (vgl. Tab. 11 und Abb. 11) die typische Topologie einer meridionalen $Fe(CO)_3$-Anordnung. Indirekt wird hierdurch auch die seit mehr als 20 Jahren umstrittene[119-121] C_{4v}-Pseudosymmetrie von $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ erhärtet. Gegenüber den sekundären Phosphansulfiden R_2HPS werden die P=S-Schwingungen bei der S-Koordinierung in 4a-e in charakteristischer Weise langwellig verschoben und zwischen 550 und 570 cm^{-1} zugeordnet. Um 220 cm^{-1} erscheint außerdem die intensitätsschwache, fast lagekonstante Absorption der Fe-I-Valenzschwingung.

Tab. 11. Charakteristische Absorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren der Phosphansulfid-Komplexe 4a-e

4a	4b	4c	4d	4e	Zuordnung
2112 s	2111 s	2110 s	2110 s	2109 s	$\nu(C\equiv O)$ [a]
2057 sst	2056 sst	2055 sst	2053 sst	2053 sst	
2050 sch	2050 sch	2048 sch	2046 sch	2045 m	
554 s-m	555 s-m	556 s	551 s	570 s-m	$\nu(P=S)$ [b]
218 sch	217 ss	219 ss	224 ss	220 ss	$\nu(Fe-I)$ [b]

a) In n-Hexan.- b) In Polyethylen.

Der P-gebundene Wasserstoff in 3a-e führt in den ^1H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 12 und Abb. 12) durch ^{31}P-Kopplung zu einem Dublett, das durch Wechselwirkung dieses Protons mit den Alkylwasserstoffatomen eine Feinaufspaltung zeigt. Die Koordinierung der Liganden R_2HPS an Eisen ist mit einer geringfügigen Tieffeldverschiebung aller Reso-

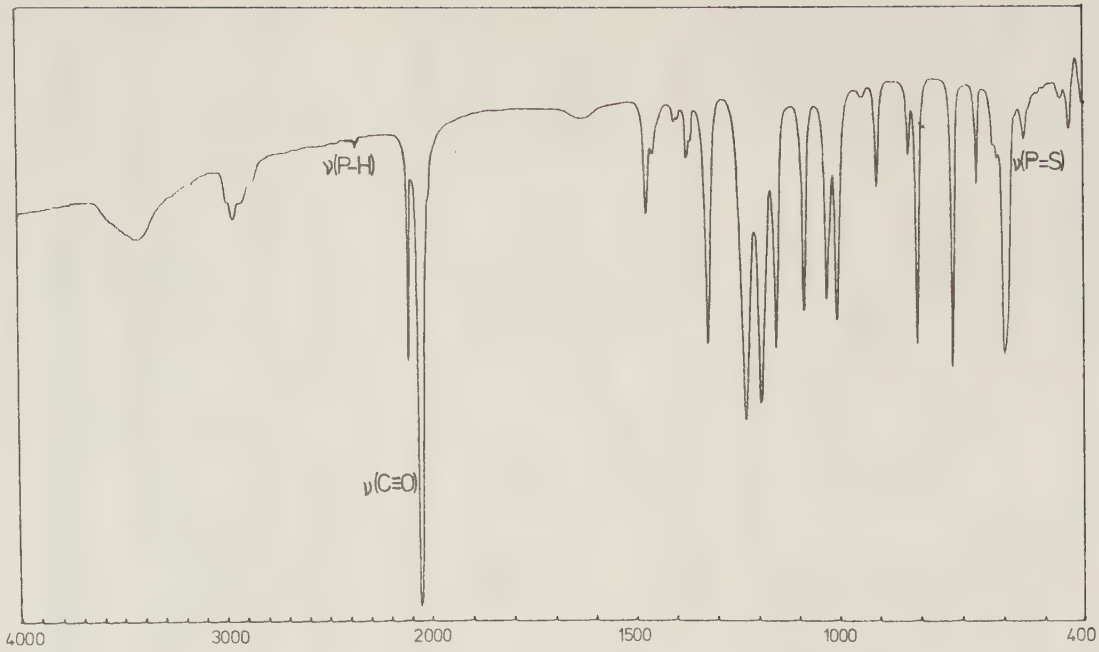


Abb. 11. IR-Spektrum (in KBr) des Phosphansulfid-Komplexes 4d im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Tab. 12. ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 4a-e [δ in ppm, J in Hz]

	^{1}H-NMR[a]				$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR[b]			
4a	1.99	(dd)	$^{2}J_{HP}$ = 14.0	$P(CH_3)_2$	14.15	(d)	$^{1}J_{CP}$ = 54.7	$P(CH_3)_2$
			$^{3}J_{HH}$ = 4.8					
	7.29	(dsept)	$^{1}J_{HP}$ = 499.1	PH	205.00	(s)		FeCO (trans)
			$^{3}J_{HH}$ = 4.8		207.22	(s)		FeCO (cis)
4b	1.34	(dm)	$^{3}J_{HP}$ = 21.6	$P(CH_2CH_3)_2$	6.60	(d)	$^{2}J_{CP}$ = 5.1	$P(CH_2CH_3)_2$
	1.9-2.5	(m)[c]		$P(CH_2CH_3)_2$	18.50	(d)	$^{1}J_{CP}$ = 48.9	$P(CH_2CH_3)_2$
	6.90	(dquint)	$^{1}J_{HP}$ = 479.7	PH	205.29	(s)		FeCO (trans)
			$^{3}J_{HH}$ = 4.3		207.48	(s)		FeCO (cis)
4c	1.0-1.3	(m)[c]		$P(CH_2CH_2CH_3)_2$	15.03	(d)	$^{3}J_{CP}$ = 17.1	$P(CH_2CH_2CH_3)_2$
	1.5-2.4	(m)[c]		$P(CH_2CH_2CH_3)_2$	16.28	(d)	$^{2}J_{CP}$ = 3.4	$P(CH_2CH_2CH_3)_2$
					27.19	(d)	$^{1}J_{CP}$ = 47.9	$P(CH_2CH_2CH_3)_2$
	7.00	(dquint)	$^{1}J_{HP}$ = 485.1	PH	205.73	(s)		FeCO (trans)
			$^{3}J_{HH}$ = 4.4		207.82	(s)		FeCO (cis)
4d	1.45	(d)	$^{3}J_{HP}$ = 17.2	$P[C(CH_3)_3]_2$	28.14	(s)		$P[C(CH_3)_3]_2$
	6.81	(d)	$^{1}J_{HP}$ = 455.8	PH				
4e	1.0-2.5	(m)		$P(C_6H_{11})_2$	25.19	(d)	$^{3}J_{CP}$ = 11.0	C(3,5)
					26.20	(s)		C(4)
					26.74	(d)	$^{2}J_{CP}$ = 2.0	C(2,6)
					33.90	(d)	$^{1}J_{CP}$ = 42.7	C(1)
	6.74	(dt)	$^{1}J_{HP}$ = 465.8	PH	205.71	(s)		FeCO (trans)
			$^{3}J_{HH}$ = 3.2		207.70	(s)		FeCO (cis)

[a] In $CDCl_3$.- [b] In $CDCl_3$ bei T = 243 K.- [c] Diastereotope CH_2-Protonen, Auswertung nach Regeln 1. Ordnung nicht möglich, vgl. Lit.[99].

nanzsignale und Vergrößerung der Kopplungskonstanten $^{1}J_{HP}$ um 40 - 50 Hz verbunden[66]. Umgekehrt unterliegen sämtliche P-C_{Alkyl}-Signale in den $^{13}C\{^{1}H\}$- NMR-Spektren einer Verschiebung zu hohem Feld bei gleichzeitiger Verringerung der CP-Wechselwirkungskonstanten. In der Reihe der Komplexe 3a-e nimmt die Tieffeldverschiebung der $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Signale im Vergleich zu R_2HPS[66] mit zunehmendem +I-Effekt der P-Alkyl-Gruppen so stark ab, daß sie sich bei 3d in eine Hochfeldverschiebung von ca. 4 ppm umkehrt.

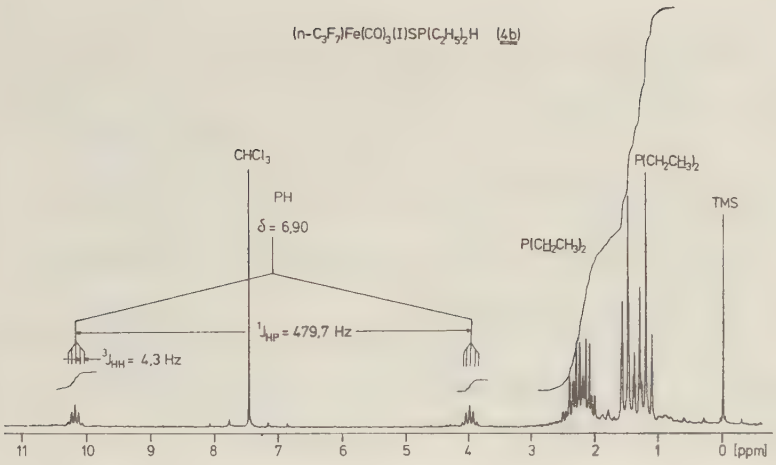


Abb. 12. ^{1}H-NMR-Spektrum des Phosphansulfid-Komplexes 4b (in $CDCl_3$)

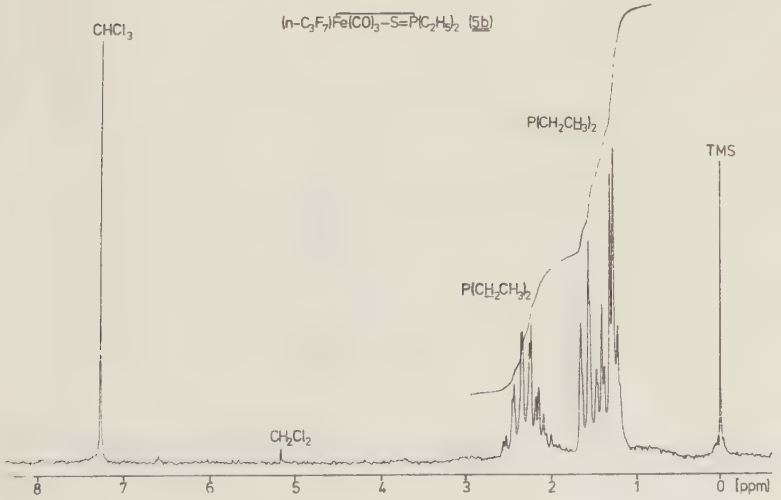


Abb. 13. ^{1}H-NMR-Spektrum des η^2-Thiophosphinito-Komplexes 5b (in $CDCl_3$)

In den ^{1}H-NMR-Spektren von 5a,b beobachtet man im Temperaturbereich von -60 bis +60 °C (in $CDCl_3$) kein dynamisches Verhalten. 5a zeigt bei δ = 2.10 ppm ein lagekonstantes Dublett ($^{2}J_{HP}$ = 12.34 Hz) und 5b zwischen δ = 1.0 und 1.7 bzw. 2.1 und 2.6 ppm zwei Multipletts für die Ethylprotonen[99] (vgl. Abb. 13). Auch bei platinhaltigen η^2-Phosphansulfid-Komplexen tritt keine Rotation des P=S-Heteroolefins auf[48].

Den Eisen-Phosphor-Kontakt erkennt man im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von 5a,b an den PF-Kopplungen[120], die jeweils ein Triplett von Tripletts verursachen (vgl. Abb. 14).

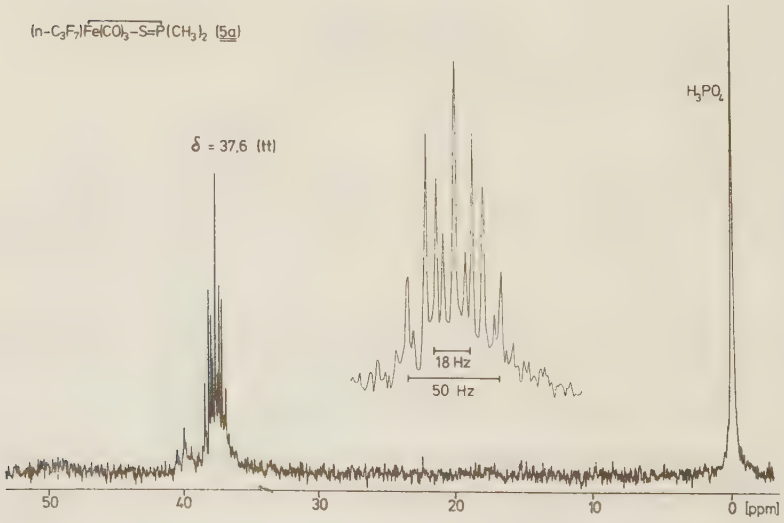


Abb. 14. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des η^2-Thiophosphinito-Komplexes 5a (in Toluol)

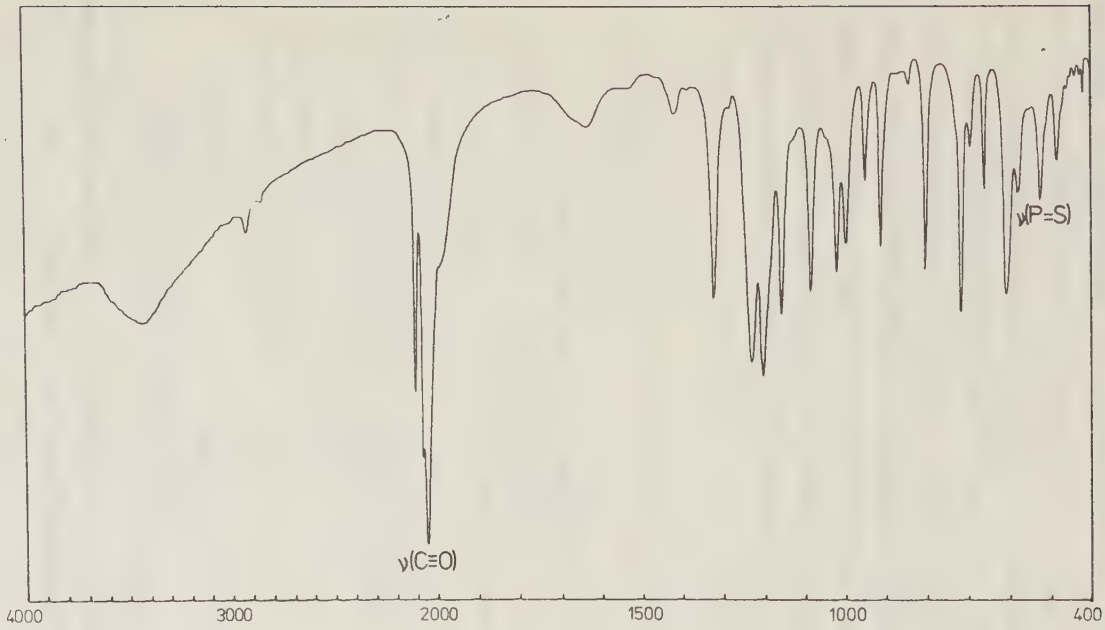


Abb. 15. IR-Spektrum (in KBr) des η^2-Thiophosphinito-Komplexes 5a im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Den IR-Spektren von 5a,b (vgl. Abbn. 15 und 16) läßt sich im 5µm-Bereich eine meridionale Anordnung der CO-Liganden entnehmen, wobei die Schwingung der cis-ständigen Carbonylgruppe jetzt auf der kurzwelligen Seite der ν_{as}(CO) zuzuordnenden, intensivsten Bande absorbiert [5a: ν(C≡O) = 2101 s, 2043 sch, 2039 sst; ν(P=S) = 532 s; 5b: ν(C≡O) = 2100 s, 2042 sch, 2036 sst; ν(P=S) = 531 cm^{-1},s]. Ein derartiges Muster spricht für eine, auch kristallographisch bestätigte (vgl. Abb. 10), trans-Stellung des Phosphors zu diesem CO-Liganden, die durch die Wanderung der nun ihrerseits in trans-Position zum Schwefel befindlichen C_3F_7-Gruppe ermöglicht wird.

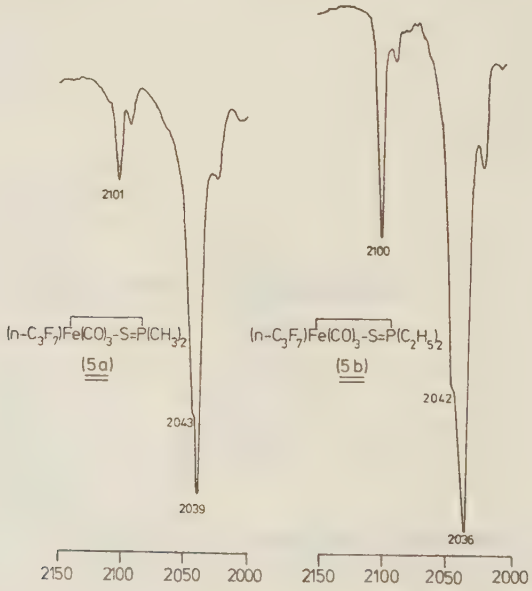


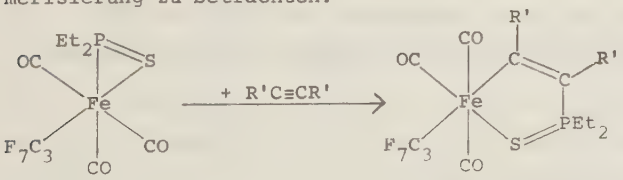
Abb. 16. IR-Spektren (in n-Hexan) der η^2-Thiophosphinito-Komplexe 5a,b im Bereich von 2150 - 2000 cm^{-1}

IV. Untersuchungen zum Mechanismus der Cyclocotrimerisierung von η^2-Thiophosphiniten mit elektrophilen Alkinen

In früheren Arbeiten[53-55] wurde die Schlüsselfunktion der dreigliedrigen Heterocyclen $L_nM\overline{-S=P}R_2$ bei der P=S-heteroanalogen Alkintrimerisierung zwar vermutet, Argumente für eine direkte Reaktion der dimeren Spezies $[L_nM\text{-}S{=}PR_2]_2$[44-47] mit Alkinen ließen sich aber nie vollständig ausräumen. Um nachzuweisen, daß die von uns aufgestellte Hypothese richtig ist, wurde 5b nun mit den elektrophilen Acetylenderivaten R'C≡CR' (R' = $CO_2C_2H_5$, $CO_2i\text{-}C_3H_7$, $CO_2C_6H_{11}$) umgesetzt.

1. P=S-Haltige Ferracyclopentadiene und -bicyclo[2.2.1]heptadiene

Läßt man elektronenarme Alkine beispielsweise auf den η^2-Thiophosphinito-Komplex $(n\text{-}C_3F_7)Fe\overline{(CO)_3\text{-}S=P}(C_2H_5)_2$ (5b) bei 50 °C in n-Hexan einwirken, so entstehen tatsächlich unter Insertion in die Eisen-Phosphor-Bindung die hellgelben, in unpolaren Solventien nur mäßig löslichen, gegen Luft und Feuchtigkeit wenig empfindlichen Ferracyclopentadiene 6bx-z. Damit sind Verbindungen vom Typ 5b zweifelsohne als Ausgangspunkt der P=S-heteroanalogen Alkintrimerisierung zu betrachten:



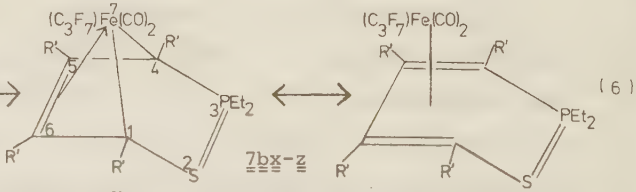
(5)

5b 6bx-z

R'	$CO_2C_2H_5$	$CO_2CH(CH_3)_2$	$CO_2C_6H_{11}$
	x	y	z

P-isomere Spezies, wie sie bei ähnlichen Versuchen an Mangan- und Nickelverbindungen aufgetreten sind, konnten nicht beobachtet werden.

Die Kristallstruktur von 6bz zeigt typische Merkmale eines Heterocyclopentadiengerüstes[53,54] mit verkürzten P-S- und C(30)-C(40)-Abständen (vgl. Tab. 10). Der Perfluorpropylligand bevorzugt die trans-Anordnung zu C(40), wobei die Fe-C(40)-Distanz mit 200 pm typisch für einen an Eisen gebundenen, sp^2-hybridisierten Kohlenstoff ist[122-124]. Der fünfgliedrige Ring in 6bz besitzt annähernd Briefumschlagkonformation, in der das Phosphoratom ca. 40 pm von der durch Fe, S, C(30) und C(40) gebildeten Ebene "nach unten" abweicht (vgl. Abb. 17); der Interplanarwinkel beträgt 18°. Aus sterischen Gründen stehen die Estergruppen wie üblich[53,54] senkrecht aufeinander.



(6)

Da sich am Metallatom von 6bx-z genügend austauschbare CO-Liganden befinden, verläuft die Umsetzung nach bekanntem Mechanismus[55] weiter. Durch Kohlenoxidsubstitution und Bildung eines π-Alkin-Komplexes, der sich eine Einschiebung des Acetylens R'C≡CR' in die Eisen-Kohlenstoff-Bindung anschließt, und Gerüstumlagerung gelangt man zu den ebenfalls hellgelben, nur in polareren organischen Solventien gut löslichen λ^3-Thia-λ^5-phosphaferrabicyclo-[2.2.1]heptadienen 7bx-z. Diese sind in jeder Hinsicht bemerkenswert stabil und lassen sich auch als η^4-Heteroaromaten-Komplexe auffassen[55].

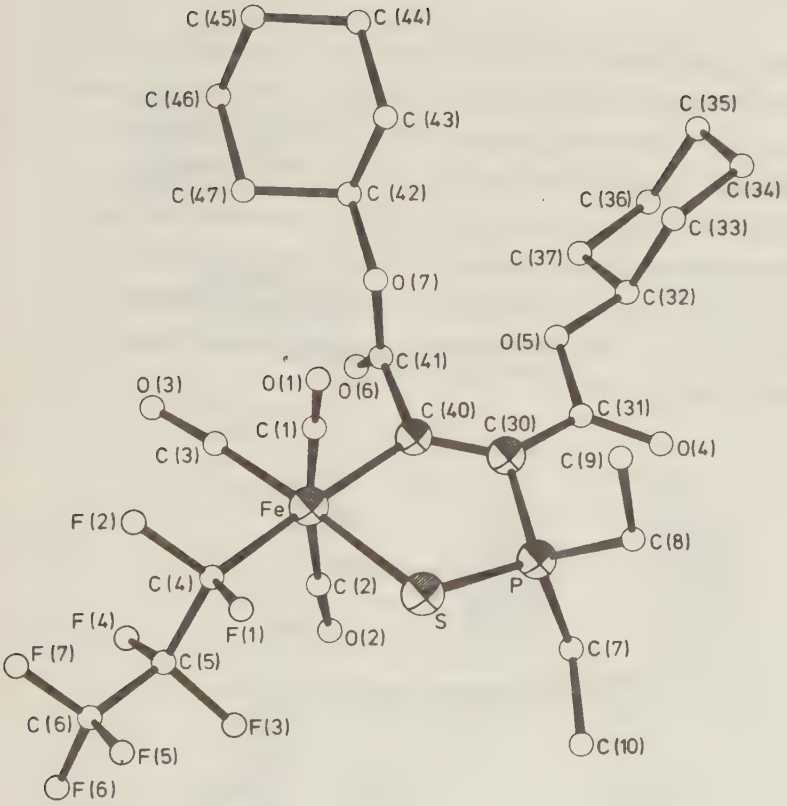


Abb. 17. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von 6bz

2. Diskussion der spektroskopischen Daten

Wie bei 4a-e zeigen die IR-Absorptionen im 5µm-Bereich der Spektren von 6bx-z eine meridionale Geometrie des $Fe(CO)_3$-Fragments, entsprechend einer trans-Stellung des cis-ständigen CO-Moleküls zum Schwefel (vgl. Abb. 17 und Tab. 13). Die C=C- und P=S-Valenzschwingungen liegen im typischen Erwartungsbereich von Thiaphosphametallacyclopentadienen bei etwa 1540 bzw. 540 cm^{-1} (vgl. Abb. 19). Im Gegensatz zu den 80 MHz-^{1}H-NMR-Spektren lassen sich bei 400 MHz Meßfrequenz die Signalgruppen eindeutig zuordnen (vgl. Abb. 18).

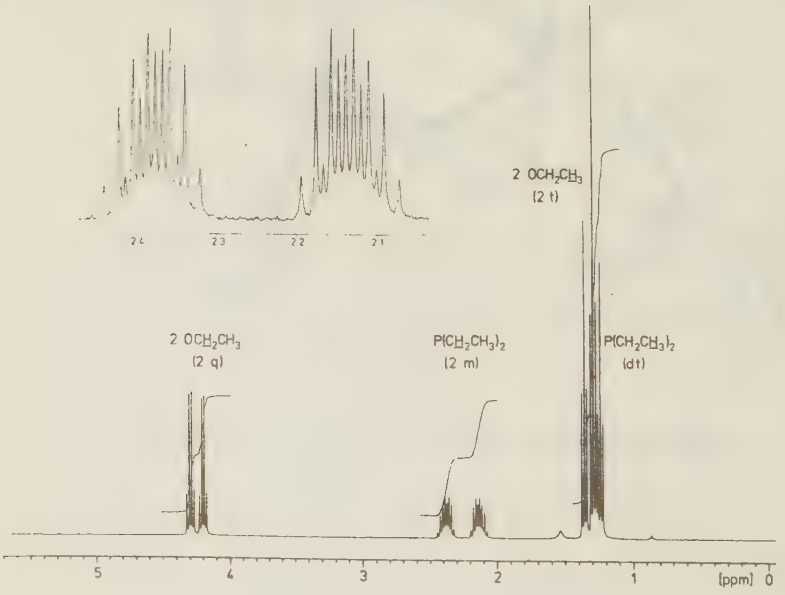


Abb. 18. 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 6bx (in $CDCl_3$)

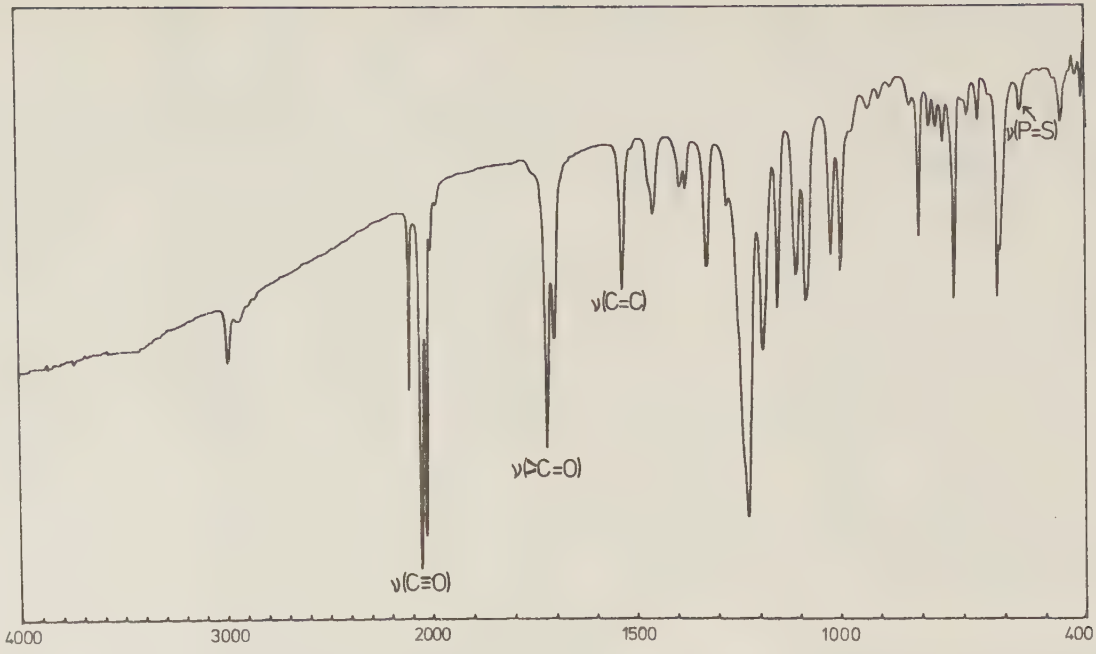


Abb. 19. IR-Spektrum (in KBr) des Ferracyclopentadiens 6by im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Tab. 13. Charakteristische Absorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren der Ferracyclopentadiene 6bx-z und der Ferrabicyclo[2.2.1]heptadiene 7bx-z

6bx	6by	6bz	7bx	7by	7bz	Zuordnung
2111 s	2111 s	2110 s				ν(C≡O)[a]
2054 sst	2054 sst	2052 sst	2053 sst	2054 sst	2055 sst	
2042 st	2042 st	2042 st	2007 st	2010 st	2009 st	
1739 s	1736 s	1740 s	1758 s	1757 s	1756 s	ν(>C=O)[a]
1724 s-m	1722 s-m	1721 s-m	1717 s-m	1725 m	1720 m	
1693 s-m	1685 s-m	1684 s-m	1689 s-m	1682 s-m	1679 s	
1538 m	1536 m	1543 m				ν(C=C)[b]
536 s	536 s	538 s	550 s	553 s	545 s	ν(P=S)[c]

a) In n-Hexan.- b) In KBr.- c) In Polyethylen.

Während die Esterprotonen die erwarteten Muster ergeben, verursachen die diastereotopen Methylenprotonen der P-gebundenen Ethylgruppen[99] zwei Multipletts mit je 12 Linien eines A_3MNX-Spektrums und die Methylwasserstoffatome ein Dublett von Tripletts. Für die Eisen-Schwefel-Bindung in 6bx-z sprechen die $^{31}P\{^1H\}$-Signale, da keine PF-Kopplungen auftreten. Diese Beobachtung ist durch die Kristallstruktur von 6bz untermauert.

Die Ferrabicyclo[2.2.1]heptadiene 7bx-z sind im 5µm-Bereich der IR-Spektren durch nur zwei intensive ν(C≡O) charakterisiert, deren Lage fast mit derjenigen von $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5R_5)$[125,126] übereinstimmt (vgl. Tab. 13 und Abb. 20). Während um 1700 cm^{-1} die typischen Banden der Estercarbonylfunktionen erscheinen, sind die C=C-Absorptionen durch intensive C-F-Banden verdeckt. Analog 4, 5 und 6 deutet die P=S-Schwingung bei ca. 550 cm^{-1} auf signifikante π-Bindungsanteile hin, wodurch bestätigt wird, daß sich die R_2P=S-Einheit tatsächlich wie ein Alkin verhält und ohne größere Veränderungen ihrer geometrischen und elektronischen Struktur an den Cyclisierungsreaktionen teilnimmt.

Aufgrund der sehr geringen Flüchtigkeit von 7bx-z lassen sich die Molmassen dieser Heterocyclen nur durch Felddesorptions-Massenspektren belegen. Die geringe Hochfeldverschiebung der $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Signale von ca. 1.5 ppm gegenüber 6bx-z ist charakteristisch und wurde schon bei einem anderen, röntgenographisch abgesicherten Beispiel[55] gefunden.

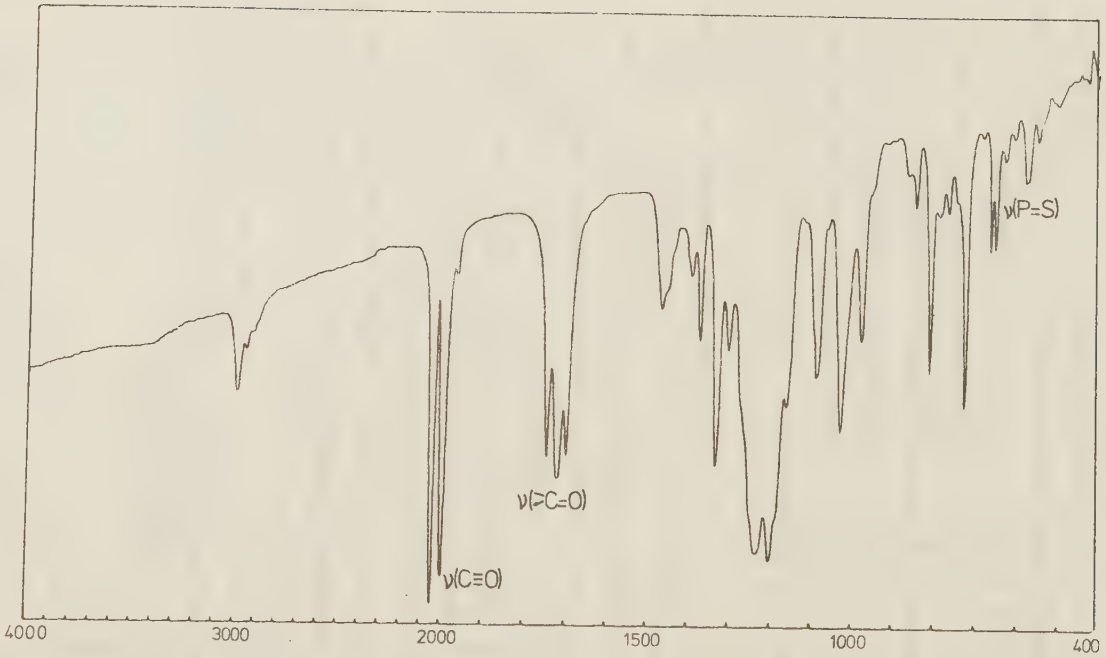


Abb. 20. IR-Spektrum (in KBr) des Ferrabicyclo[2.2.1]heptadiens 7by im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

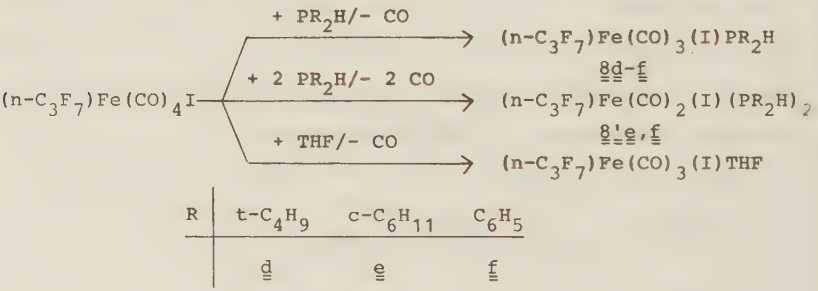
V. Diorganylphosphan-Komplexe durch CO-Substitution in $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$

Die Anregung zur Synthese neuer Diorganylphosphan-Komplexe von $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ gaben die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der η^2-Thiophosphinito-Verbindungen 5a,b. Aus den Phosphor-Fluor-Kopplungen konnte zwar auf eine Eisen-Phosphor-Bindung geschlossen werden, jedoch blieb die Stellung der C_3F_7-Gruppe zum P-Atom innerhalb des Oktaedergerüstes des Zentralatoms unklar. In der Literatur sind keine diesbezüglichen Angaben über die Größe der PF-Kopplungskonstanten bei cis- oder trans-Anordnung zu finden. Sekundäre Phosphane wurden nicht zuletzt deshalb verwendet, weil die entsprechenden Monosubstitutionsprodukte $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)PR_2H$ (8d-f) mit funktionellem Wasserstoff- und Iod-Atom potentielle Ausgangsverbindungen für die Synthese dreigliedriger Ferracyclopropane mit Fe-P-C-Skelett sind. Einen möglichen Zugang stellt die an Mangan-[127,128], Molybdän-[129] und Kobaltsystemen[130] erprobte nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition bifunktioneller Phosphidometallate $Na_2[L_nM{=}PR_2]$ mit geminalen Dihalogeniden der Form Cl_2CHR dar.

1. Synthese und Eigenschaften von Komplexen mit sekundären Phosphan-Liganden sowie von $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)THF$

Diorganylphosphan-Komplexe des Typs $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)PR_2H$ (8d-f) gewinnt man durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ und sekundärer Phosphane. Dabei erhält man, sofern keine optimalen Reaktionsbedingungen eingehalten werden, auch disubstituierte Spezies der Form $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_2(I)(PR_2H)_2$

(8'e,f). Für R = C_6H_5 scheint diese Nebenreaktion unvermeidlich zu sein, da zwischen +25 und -15 °C trotz unterschiedlicher Reaktionsbedingungen etwa gleiche Anteile an 8'f isoliert werden. Die rotbraunen, gegenüber Luftsauerstoff relativ unempfindlichen Verbindungen 8d-f entsprechen in ihren Eigenschaften bekannten Triphenylphosphan-Komplexen[131,132]. Dunkelrotes 8'e enthält CO-Gruppen in trans-Stellung zueinander und ist damit $(n\text{-}C_3F_7)(C_6F_5)Fe(CO)_2L_2$ [L = $P(OMe)_3$, $P(OEt)_3$, $P(OPh)_3$][133] an die Seite zu stellen. Amorphes, ockergelbes 8'f zeigt cis-Dicarbonyl-Struktur und gleicht weitgehend dem analogen, braunen Diphos-Komplex[132].



R	t-C_4H_9	c-C_6H_{11}	C_6H_5
	d	e	f

Die Eignung von 8d-f zur Erzeugung des noch unbekannten bifunktionellen Dianions $Na_2[(n\text{-}C_3F_7)(CO)_3Fe{=}PR_2]$ mit zwei nucleophilen Zentren ist bislang nicht überprüft worden, jedoch ist der Zugang zu einem Ferracyclopropan $(n\text{-}C_3F_7)(CO)_3\overline{Fe\text{-}CH_2\text{-}PR_2}$ auf diesem Wege denkbar.

Löst man $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ bei Raumtemperatur in THF, so tritt nach kurzer Zeit lebhafte Kohlenoxid-Entwicklung ein, bei ca. 40 °C ist die Reaktion nach 30 Minuten quantitativ abgelaufen, wobei sich ein THF-Komplex der Zusammensetzung $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)THF$ mit meridionaler Anordnung der Carbonylgruppen gebildet hat (vgl. Abb. 2

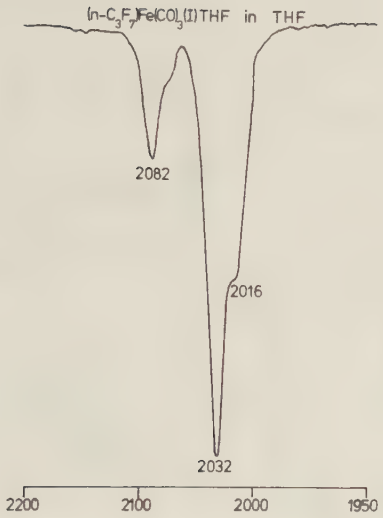


Abb. 21. C≡O-Valenzschwingungen im IR-Spektrum des THF-Komplexes $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)THF$ (Lsg. in THF)

Die Isolierung dieser Verbindung durch Ausfällen mit n-Heptan unterhalb -20 °C bzw. durch Abziehen des flüchtigeren THF mißlang infolge rascher Zersetzung. Ihre Umsetzung mit $(CH_3)_2HPS$ oder $(C_6H_5)_2HPS$ zur Synthese von 4a bzw. von durch direkte CO-Substitution nicht zugänglichem $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)S{=}PPh_2H$ verlief ebenfalls nicht erfolgreich.

2. Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften von 8d-f und 8'e,f

Die IR-Spektren von 8d-f (Lsg. n-Hexan; vgl. Tab. 14, sowie Abbn. 22 und 23) sind überraschend kompliziert und zeigen vier

Tab. 14. IR-, ^1H- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten der Phosphan-Komplexe 8d-f und 8'e,f [δ in ppm, J in Hz]

	IR [cm^{-1}]	^1H-NMR[d]			$^{31}P\{^1H\}$-NMR[g]	
8d	2102 m, 2054 sch, 2050 sst, 2044 st,	1.56	(d)	$^3J_{HP}$ = 14.6	64.1 (t)	$^3J_{PF}$ = 14.6
	2040 m-st, 2038 m, 2024 m-st, 2017 m[a]	5.18	(d)	$^1J_{HP}$ = 345.4		
	2104 s, 2051 sst, 2028 m[b]					
8e	2103 m, 2063 m, 2059 m-st, 2041 sst[a]	1.1 - 2.6 (m)[e]			31.5 (t)	$^3J_{PF}$ = 15.4
	2104 s, 2050 sst, 2032 m[b]	5.08	(dt)[e]	$^1J_{HP}$ = 369.3		
				$^3J_{HH}$ = 4.3		
8f	2110 m, 2069 st, 2064 st, 2052 sst[a]	6.77	(d)	$^1J_{HP}$ = 386.3	20.4 (tt)	$^3J_{PF}$ = 29.3
	2112 s, 2064 sch, 2053 sst[b]	7.3 - 8.1 (m)				$^4J_{PF}$ = 3.7
8'e	2050 s, 1984 sst[a]	1.1 - 2.5 (m)[f]			35.4 (tt)	$^3J_{PF}$ = 24.4
		4.60	(d)[f]	$^1J_{HP}$ = 315.6		$^4J_{PF}$ = 5.1
8'f	2036 sst, 1989 sst[c]	7.15	(d)	$^1J_{HP}$ = 410.4	39.0 (t)	$^3J_{PF}$ = 37.7
		7.3 - 8.0 (m)				

a) In n-Hexan.- b) In $CHCl_3$.- c) In CH_2Cl_2.- d) In $CDCl_3$.- e) In CD_3CN.- f) In C_6D_6.- g) In Toluol.

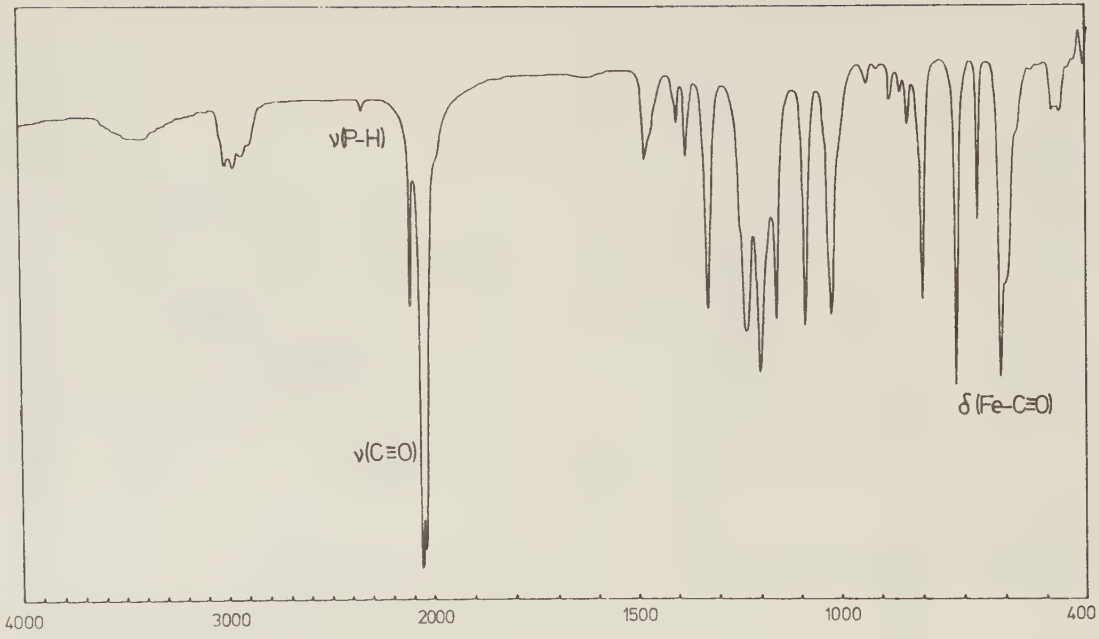
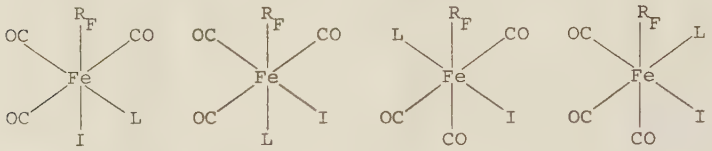


Abb. 22. IR-Spektrum (in KBr) des Phosphan-Komplexes 8d im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

bis sechs aufgelöste Banden, was nur durch Vorliegen von mindestens zwei Isomeren erklärt werden kann.



mer-A (C_s) mer-B (C_s) mer-C (C_s) fac (C_1)

L = HPR_2 und R_F = C_3F_7 als Punktmassen betrachtet

Die Zusammensetzung des Isomerengemisches hängt deutlich von der Natur der Liganden HPR_2 ab, das gleiche Phänomen ist auch an Komplexen des Typs $(n\text{-}C_3F_7)(C_6F_5)Fe(CO)_3L$ beobachtet und ausführlich diskutiert worden[133]. Die IR-Spektren eignen sich nicht zur Bestimmung von Art und Zahl der Isomeren, da in allen vier angegebenen Fällen jeweils drei IR-aktive CO-Valenzschwingungen zu erwarten sind.

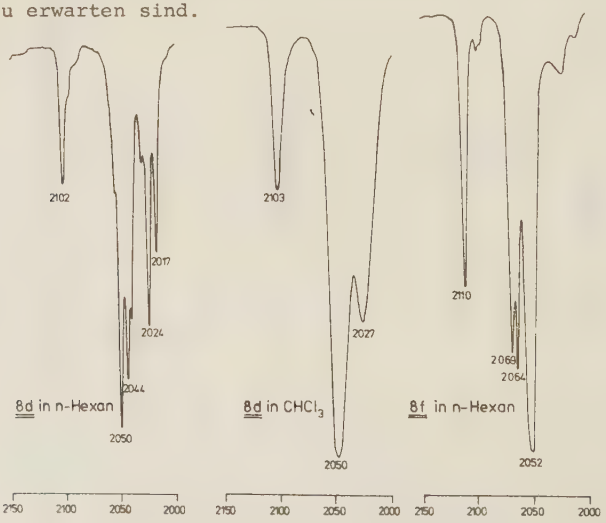
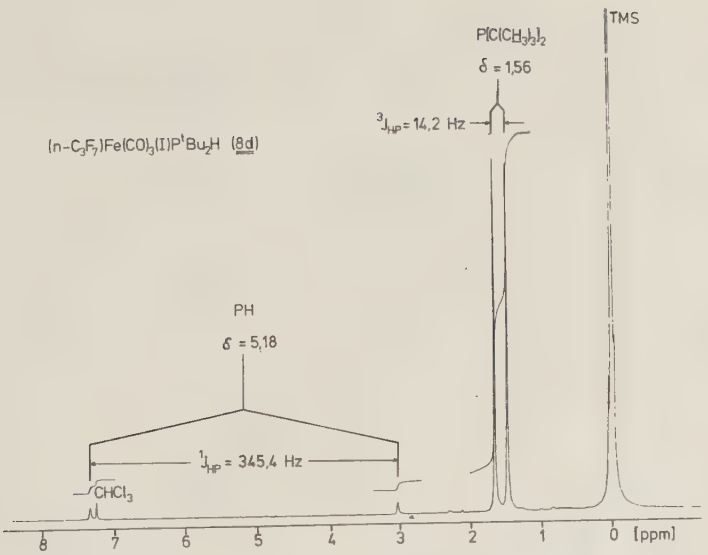


Abb. 23. C≡O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von 8d,f [cm^{-1}]



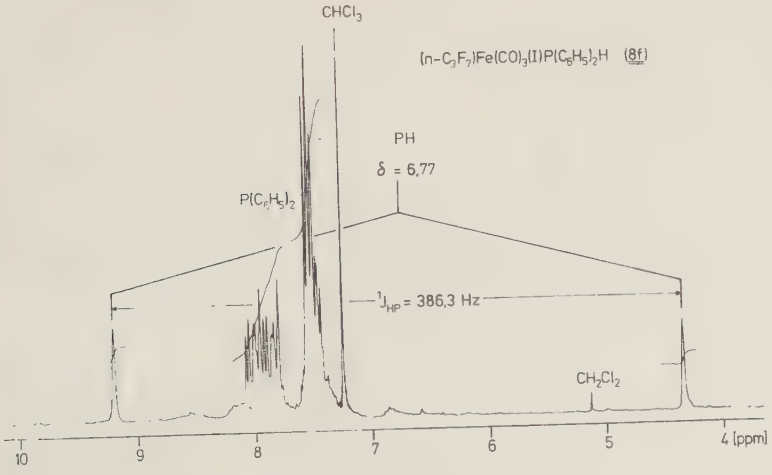


Abb. 24. ^{1}H-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) von 8d,f

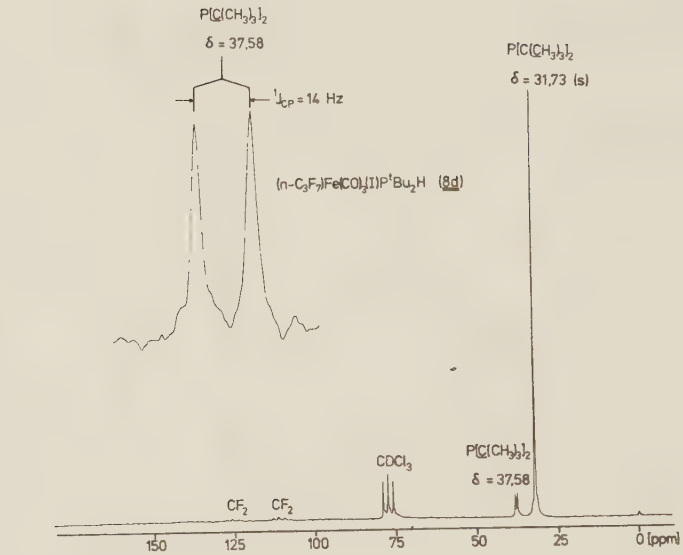


Abb. 25. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von 8d

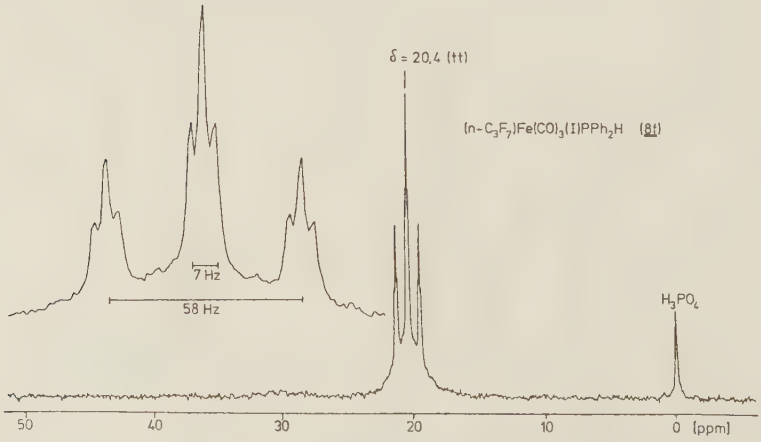
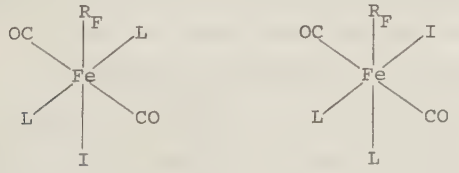


Abb. 26. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum (in Toluol) von 8f

Leider steuert die NMR-Spektroskopie zur Klärung der unterschiedlichen Geometrien ebenfalls nur begrenzten Informationsgehalt bei, denn die Spektren täuschen einheitliche Verbindungen vor. Mögliche Interpretationen sind das Vorliegen rascher dynamischer Gleichgewichte, die auf der NMR-Zeitskala nicht verfolgt werden können, oder gleiche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der einzelnen Komponenten in den ^{1}H-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (vgl. Tab. 14, Abbn. 24 - 26 und Lit.[133]).

Sämtliche ^{1}H-NMR-Spektren weisen scharf aufgelöste Resonanzsignale für die PR_2-Wasserstoffatome und die erwarteten Dubletts des PH-Protons ($^{1}J_{HP}$ = 300 - 400 Hz) auf (vgl. Abb. 24). Das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Signal von 8d-f bestätigt durch seine PF-Kopplungen den Eisen-Phosphor-Kontakt, wobei im Falle von 8f (vgl. Abb. 26) und 8'e noch eine Feinaufspaltung zu erkennen ist, die auf $^{4}J_{PF}$-Wechselwirkungen zurückzuführen sein dürfte.

Die IR-Spektren von 8'e und 8'f lassen durch ihre unterschiedliche Topologie im 5µm-Bereich eine trans- (8'e) bzw. cis-Stellung (8'f) der beiden Carbonylliganden erkennen. Die Geometrie von 8'e (Isomer A) leitet sich aus einer Erniedrigung der D_{4h}- (4 gleiche Liganden) über D_{2h}- ($MA_2B_2C_2$) zu C_{2v}-Symmetrie ab, wobei nur letztere zwei IR-aktive CO-Banden der Rassen $A_1 + B_1$ erwarten läßt. Da die Massen der jeweils trans-ständigen Liganden



A: $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ B: $C_{2v} \rightarrow C_s$

Die beiden Isomeren von 8'e; L = HPR_2 und R_F = C_3F_7 als Punktmassen betrachtet

ähnlich sind, erscheint die symmetrische CO-Valenzschwingung (A_1) mit nur sehr geringer Intensität bei 2050 cm^{-1} (vgl. Abb. 27). Im Isomeren B ist die Symmetrie noch weiter erniedrigt, so daß die Punktgruppe C_s vorliegt. Trotzdem kann keine sichere Entscheidung zwischen den beiden Isomeren getroffen werden.

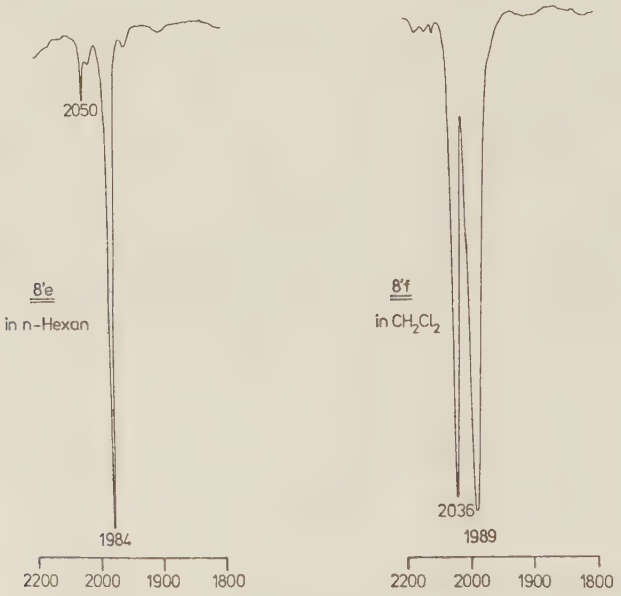
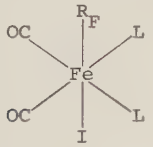


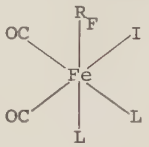
Abb. 27. C≡O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von 8'e,f

Das IR-Spektrum von 8'f weist zwei starke C≡O-Absorptionen auf; es gibt jedoch ebenfalls zwei Anordnungsmöglichkeiten der Liganden um das Koordinationszentrum, welche die cis-Stellung der Carbonylgruppen beinhalten[134]. Das Isomere A mit C_s-Pseudosymmetrie leitet sich von der Punktgruppe C_{2v} ab, und sollte zwei IR-aktive Banden der Rassen A' und A" liefern. Da das Iso-

mere B keine eigentlichen Symmetrieelemente enthält, ist das Molekül asymmetrisch und gehört zur Punktgruppe C_1. Hier erwartet man ebenfalls zwei C≡O-Absorptionen der Rassen A.



$C_{2v} \rightarrow C_s$



C_1

Die beiden möglichen Isomeren von $\underline{\underline{8'f}}$; L = HPR_2 und R_F = C_3F_7 als Punktmassen betrachtet

Bei $\underline{\underline{8'e}}$ und $\underline{\underline{8'f}}$ kann auch aus den NMR-Spektren (vgl. Tab. 14) nicht die tatsächliche Molekülgestalt abgeleitet werden, eine endgültige Klärung des Sachverhalts scheint nur durch Röntgenstrukturanalysen möglich zu sein.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Arbeitsschritte erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium oder P_4O_{10}; Molekularsieb) und N_2-gesättigt. THF, Diethyl- und Diisopropylether wurden jeweils frisch über $LiAlH_4$ destilliert.

Für die mitteldruckflüssigkeitschromatographischen Aufarbeitungen genügen filtrierte und entgaste Lösungsmittel. Die Anlage bestand aus: Lobar Fertigsäule Gr. B (310-25 mm) LiChroprep Si 60 (40-63 µm) (Fa. Merck); Pumpe der Fa. CFG, Modell Duramat; UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Fa. ISCO.

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Dekacarbonyldimangan gewinnt man nach bekanntem Hochdrucksyntheseverfahren. $BrMn(CO)_5$ entsteht aus $Mn_2(CO)_{10}$ und Br_2 in CCl_4[135,136], $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2X$ (X = Br, I) aus $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ und Br_2 bzw. I_2 in $CHCl_3$[137]. Eisenpentacarbonyl (BASF Aktiengesellschaft) addiert oxidativ unter CO-Verlust Perfluor-n-propyliodid [Riedel-de-Haën AG und Peninsular Chemical Research, Inc. (PCR)] unter Bildung von $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$[138]. Die sekun-

dären Phosphane $HPPh_2$[139] und HP^tBu_2[140] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt, $HPCy_2$ von Strem Chemicals, Inc., bezogen. Daraus erhält man durch Oxidation mit Schwefel die entsprechenden Phosphansulfide Ph_2HPS[141], $^tBu_2HPS$[141,142] und Cy_2HPS[143]. $(CH_3)_2HPS$, $(C_2H_5)_2HPS$ und $(n\text{-}C_3H_7)_2HPS$ sind durch hydrolytische Spaltung der Tetraalkyldiphosphandisulfide mit NaOH zugänglich[144]. Die Isothiocyanate wurden von der Fluka AG käuflich erworben.

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff diente ein vollautomatisches Elementaranalysengerät der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. Für die Schwefel- und Iodanalysen wurden die Verbindungen nach SCHÖNIGER aufgeschlossen[145], Sulfat mit $Ba(ClO_4)_2$ gegen Thorin[146] und Iod mit $Na_2S_2O_3$ nach LEIPERT[147,148] titriert.

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: Beckman IR 12 (5µm-Bereich) und Bruker IFS 113c.- Massenspektren: Varian MAT 711 A.- ^1H-, $^{13}C\{^1H\}$-, ^{31}P- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 80, 20.115 bzw. 32.391 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. H_3PO_4/D_2O).- ^1H-NMR-Spektren von $\underline{6}\underline{b}\underline{x}$,$\underline{y}$: Bruker Cryospec WM 400 [bez. auf $CHCl_3$ (δ = 7.240 ppm)].- Kristallstrukturbestimmungen: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (monochromatische Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator) mit PDP 11/60 Rechner.

2. Vereinfachte Vorschrift zur Darstellung der sechsgliedrigen anorganischen Heterocyclen $[(OC)_4Mn\text{-}S{=}PR_2]_2$ (1a,b)

Eine Lösung von je 4.0 mmol R_2HPS ($R = CH_3$, C_6H_5) und Hünig-Base in 50 ml des angegebenen Solvens wird bei 50 °C zu einer äquimolaren Menge $BrMn(CO)_5$ in ebenfalls 50 ml Solvens getropft und anschließend noch ca. 1 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. schlämmt man den Rückstand in 10 ml eisgekühltem Methanol auf, filtriert (P4), wäscht mit weiteren 10 ml Methanol nach und trocknet das gelbe Pulver im Vakuum. - Die Reaktion gelingt in verschiedenen Solventien, im folgenden ist das in Relation zur Ausbeute jeweils beste angegeben.

2.1. 3,3,3,3,6,6,6,6-Oktacarbonyl-2,2,5,5-tetramethyl-1λ^3,4λ^3-dithia-2λ^5,5λ^5-diphospha-3,6-dimangana-cyclohexa-1,4-dien (1a):
Solvens Diisopropylether. Einwaage 380 mg (4.0 mmol) $(CH_3)_2HPS$, 520 mg (4.0 mmol ≙ 7.0 ml) $(C_2H_5)N(i\text{-}C_3H_7)_2$ und 1100 mg (4.0 mmol) $BrMn(CO)_5$. Ausb. 320 - 370 mg (31 - 35 %).- IR (CCl_4): 2090 s, 2075 st, 2011 st, 1991 m-st, 1955 st [ν(C≡O)]; (Polyethylen): 524 cm^{-1}, s [ν(P=S)]. Lit.[45]: 2075 st, 2008 sst, 1994 m, 1959 st, 523 s.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.03 (d, $^2J_{HP}$ = 7.52 Hz). Lit.[44] (CS_2): δ = 2.0 (d, 7.5 Hz).- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol, -30 °C): δ = 40.0 (s).

2.2. 3,3,3,3,6,6,6,6-Oktacarbonyl-2,2,5,5-tetraphenyl-1λ^3,4λ^3-dithia-2λ^5,5λ^5-diphospha-3,6-dimangana-cyclohexa-1,4-dien (1b):
Solvens THF. Einwaage 873 mg (4.0 mmol) $(C_6H_5)_2HPS$, 520 mg (4.0 mmol ≙ 7.0 ml) $(C_2H_5)N(i\text{-}C_3H_7)_2$ und 1100 mg (4.0 mmol)

$BrMn(CO)_5$. Ausb. 400 - 430 mg (26 - 28 %).- IR (CCl_4): 2079 m-st, 2071 s, 2018 sst, 1996 m-st, 1955 st [ν(C≡O)]; (Polyethylen): 562 cm^{-1}, s [ν(P=S)]. Lit.[45]: 2079 m-st, 2017 sst, 1999 m-st, 1960 sst, 554 s.- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol, -30 °C): δ = 71.5 (s). Lit.[45] (CH_2Cl_2): δ = 72 (s).

3. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Tricyclen

$S\text{-}PR_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S{=}PR_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S\text{-}C{=}NR'$ (2ax-z, bx-z)

1 mmol 1a bzw. 1b und ca. 2 mmol R'NCS werden in 100 ml bzw. 200 ml Diisopropylether gelöst und 5 - 7 h bei ca. 60 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt kann dünnschichtchromatographisch (Merck Si 60 F_{254}, Laufmittel CCl_4) verfolgt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. reinigt man das Rohprodukt säulenchromatographisch (L = 20 cm, Ø = 2 cm) an Kieselgel (Merck Si 60, 43 - 63 µm, Akt. I, Elutionsmittel $CHCl_3/CCl_4$ = 1 : 3). Als gelbe Vorfraktion erhält man wenig 1a bzw. 1b und als orangegelbe Hauptfraktion 2ax-z bzw. 2bx-z.

3.1. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2,5,5,8,8-pentamethyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-dimangana-tricyclo[4.2.1.$0^{3,9}$]nona-2,7-dien (2ax): Einwaage 520 mg (1.0 mmol) 1a und 146 mg (2.0 mmol ≙ 0.15 ml) CH_3NCS. Ausb. 330 mg (61 %). Smp. 126 °C (Zers.).

$C_{12}H_{15}Mn_2NO_6P_2S_3$ (537.3) Ber. C 26.83 H 2.81 Mn 20.45 N 2.61 S 17.90
Gef. C 26.89 H 2.93 Mn 20.13 N 2.54 S 17.75

3.2. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2-ethyl-5,5,8,8-tetramethyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-dimangana-tricyclo[4.2.1.0^{3,9}]nona-2,7-dien (2ay): Einwaage 520 mg (1.0 mmol) 1a und 174 mg (2.0 mmol ≙ 0.18 ml) C_2H_5NCS. Ausb. 360 mg (65 %). Smp. 152 °C (Zers.).

$C_{13}H_{17}Mn_2NO_6P_2S_3$ (551.3) Ber. C 28.32 H 3.11 Mn 19.93 N 2.54 S 17.45
Gef. C 28.66 H 3.30 Mn 19.75 N 2.45 S 17.28

3.3. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-5,5,8,8-tetramethyl-2-phenyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-dimangana-tricyclo[4.2.1.0^{3,9}]nona-2,7-dien (2az): Einwaage 520 mg (1.0 mmol) 1a und 270 mg (2.0 mmol ≙ 0.24 ml) C_6H_5NCS. Ausb. 430 mg (72 %). Smp. 141 °C (Zers.).

$C_{17}H_{17}Mn_2NO_6P_2S_3$ (599.4) Ber. C 34.07 H 2.86 Mn 18.33 N 2.34 S 16.05
Gef. C 34.27 H 2.88 Mn 18.51 N 2.28 S 16.37

3.4. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2-methyl-5,5,8,8-tetraphenyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-dimangana-tricyclo[4.2.1.0^{3,9}]nona-2,7-dien (2bx): Einwaage 770 mg (1.0 mmol) 1b und 146 mg (2.0 mmol ≙ 0.15 ml) CH_3NCS. Ausb. 470 mg (60 %). Smp. 102 °C (Zers.).- MS (FD, 8kV): m/e = 785 (M^+).

$C_{32}H_{23}Mn_2NO_6P_2S_3$ (785.6) Ber. C 48.93 H 2.95 Mn 13.99 N 1.78 S 12.24
Gef. C 48.69 H 2.89 Mn 14.08 N 1.70 S 11.97

3.5. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2-ethyl-5,5,8,8-tetraphenyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-dimangana-tricyclo[4.2.1.0^{3,9}]nona-2,7-dien (2by): Einwaage 770 mg (1.0 mmol) 1b und 174 mg (2.0 mmol ≙ 0.18 ml) C_2H_5NCS. Ausb. 450 mg (56 %).

Smp. 156 °C (Zers.).- MS (FD, 8 kV): m/e = 799 (M^+).

$C_{33}H_{25}Mn_2NO_6P_2S_3$ (799.6) Ber. C 49.57 H 3.15 Mn 13.74 N 1.75 S 12.03

Gef. C 49.71 H 2.98 Mn 13.68 N 1.66 S 11.96

3.6. 1,1,1,6,6,6-Hexacarbonyl-2,5,5,8,8-pentaphenyl-4,7λ^3,9λ^3-trithia-2λ^4-aza-5λ^4,8λ^5-diphospha-1,6-dimangana-tricyclo[4.2.1.0^{3,9}]nona-2,7-dien (2bz): Einwaage 770 mg (1.0 mmol) 1b und 270 mg (2.0 mmol ≙ 0.24 ml) C_6H_5NCS. Ausb. 520 mg (61 %). Smp. 118 °C (Zers.).- MS (FD, 8 kV): m/e = 847 (M^+).

$C_{37}H_{25}Mn_2NO_6P_2S_3$ (847.6) Ber. C 52.43 H 2.97 Mn 12.96 N 1.65 S 11.35

Gef. C 52.36 H 3.02 Mn 12.62 N 1.42 S 11.56

4. Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Thiophosphinito-Komplexe (η^5-C_5H_5)$Fe(CO)_2$-PR_2=S (R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, t-C_4H_9, c-C_6H_{11}, C_6H_5) (3a-f)

Zu einer Lösung von 3.0 mmol (770 mg) (η^5-C_5H_5)$Fe(CO)_2Br$ in 50 ml THF werden bei 20 °C 3.0 mmol R_2HPS und 3.0 mmol (304 mg ≙ 0.42 ml) $N(C_2H_5)_3$ in 30 ml THF innerhalb 1 h zugetropft. Anschließend erwärmt man langsam auf 50 - 55 °C und rührt eine weitere Stunde bei dieser Temperatur. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum erfolgt Reinigung durch Säulenchromatographie (L = 20 cm, Ø = 2 cm) an Kieselgel (Merck Si 60, 40 - 63 µm, Akt. I). Als vierte, orangegelbe Fraktion erhält man die Komplexe (η^5-C_5H_5)$Fe(CO)_2$-PR_2=S (3a-f).

4.1. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(dimethylthiophosphinito)-eisen (3a): Elutionsmittel Ethylacetat. Umkristallisieren aus

THF/n-Hexan liefert gelbe Nadeln. Ausb. 583 mg (72 %). Smp. 107 °C (Zers.).- MS (FD, 8 kV): m/e = 270 (M^+).

$C_9H_{11}FeO_2PS$ (270.1) Ber. C 40.03 H 4.11 Fe 20.68 S 11.87
Gef. C 40.05 H 4.34 Fe 21.24 S 11.69

4.2. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(diethylthiophosphinito)-eisen (3b): Elutionsmittel THF/n-Hexan 1/2. Nach Einengen des Solvens fällt bei -30 °C zitronengelbes Produkt aus. Ausb. 548 mg (61 %). Smp. 102 °C (Zers.).- MS (FD, 8 kV): m/e = 298 (M^+).

$C_{11}H_{15}FeO_2PS$ (298.1) Ber. C 44.32 H 5.07 Fe 18.73 S 10.75
Gef. C 44.27 H 5.23 Fe 18.97 S 10.52

4.3. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(di-n-propylthiophosphinito)-eisen (3c): Elutionsmittel THF/n-Hexan 1/2. Nach Einengen des Solvens fällt bei -30 °C gelbes Produkt aus. Ausb. 495 mg (51 %). Smp. 109 °C (Zers.).- MS (FD, 8 kV): m/e = 326 (M^+).

$C_{13}H_{19}FeO_2PS$ (326.2) Ber. C 47.87 H 5.87 Fe 17.12 S 9.83
Gef. C 47.97 H 5.98 Fe 17.36 S 9.83

4.4. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(di-t-butylthiophosphinito)-eisen (3d): Elutionsmittel Diethylether/n-Hexan 1/2. Beim Einengen auf wenige ml fällt gelbes Produkt analysenrein aus. Ausb. 276 mg (26 %). Smp. 168 °C (Zers.).- MS (FD, 8 kV): m/e = 354 (M^+).

$C_{15}H_{23}FeO_2PS$ (364.2) Ber. C 50.86 H 6.54 Fe 15.77 S 9.05
Gef. C 50.82 H 6.49 Fe 15.49 S 8.87

4.5. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(dicyclohexylthiophosphinito)eisen (3e): Elutionsmittel Diethylether/n-Hexan 1/2. Beim Einengen auf wenige ml fällt gelbes Produkt analysenrein an. Ausb. 388 mg (32 %). Smp. 192 °C (Zers.).- MS (FD, 8 kV): m/e = 406 (M^+).

$C_{19}H_{27}FeO_2PS$ (406.3) Ber. C 56.17 H 6.70 Fe 13.74 S 7.89
Gef. C 56.09 H 6.51 Fe 13.48 S 8.18

4.6. (Dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(diphenylthiophosphinito)-eisen (3f): Elutionsmittel THF/n-Hexan 1/2. Umkristallisieren aus THF/n-Hexan liefert gelbe Nadeln. Ausb. 202 mg (17 %). Smp. 184 °C (Zers.).- MS (FD, 8 kV): m/e = 394 (M^+).

$C_{19}H_{15}FeO_2PS$ (394.2) Ber. C 57.89 H 3.84 Fe 14.17 S 8.13
Gef. C 57.56 H 4.12 Fe 13.76 S 8.16

Alternativ erhält man die Verbindung auch durch Zutropfen einer Lösung von 4.0 mmol $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2Br$ (1030 mg) in 50 ml THF zu einer solchen von ca. 4.0 mmol $Na[SP(C_6H_5)_2]$[43] (960 mg) in 40 ml THF bei 20 °C innerhalb 2 h. Anschließend wird noch 1 h bei 50 °C gerührt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird wie oben aufgearbeitet. Ausbeute nach Umkristallisieren 1160 mg (74 %). Smp. 185 °C (Zers.).

5. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphansulfid-Komplexe $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)\text{-}S{=}PR_2H$ (4a-e)

Bei -18 °C (4a,b) bzw. 0 °C (4c-e) werden 3.0 mmol R_2HPS in 30 ml Et_2O zu einer Lösung von 3.0 mmol $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ in

100 ml Et_2O getropft. Unter langsamem Erwärmen auf 25 °C wird 12 h gerührt, bei 4d,e noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. kristallisiert man aus n-Hexan bei -30 °C um.

5.1. mer-Tricarbonyl(dimethylphosphansulfid)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen (4a): Einwaage 282 mg (3.0 mmol) $(CH_3)_2HPS$ und 1390 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$. Ausb. 1340 mg (84 %). Smp. 57 °C (Zers.).- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 23.4 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 530 (M^+).

$C_8H_7F_7FeIO_3PS$ (529.9) Ber. C 18.13 H 1.33 Fe 10.54 I 23.95 S 6.05
Gef. C 18.29 H 1.48 Fe 10.69 I 24.09 S 6.38

5.2. mer-Tricarbonyl(diethylphosphansulfid)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen (4b): Einwaage 367 mg (3.0 mmol) $(C_2H_5)_2HPS$ und 1390 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$. Ausb. 1310 mg (78 %). Smp. 34 °C (Zers.).- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 45.2 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 558 (M^+).

$C_{10}H_{11}F_7FeIO_3PS$ (558.0) Ber. C 21.53 H 1.99 Fe 10.01 I 22.76 S 5.75
Gef. C 21.44 H 2.03 Fe 10.37 I 22.46 S 6.16

5.3. mer-Tricarbonyl(di-n-propylphosphansulfid)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen (4c): Einwaage 450 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3H_7)_2HPS$ und 1390 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$. Ausb. 410 mg (23 %). Smp. 18 °C (Zers.).- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 37.1 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 586 (M^+).

$C_{12}H_{15}F_7FeIO_3PS$ (586.0) Ber. C 24.60 H 2.58 Fe 9.53 I 21.66 S 5.47
Gef. C 24.82 H 2.51 Fe 9.88 I 20.96 S 6.36

5.4. mer-Tricarbonyl(di-t-butylphosphansulfid)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen (4d): Einwaage 535 mg (3.0 mmol) $(t\text{-}C_4H_9)_2HPS$ und 1390 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$. Ausb. 300 mg (16 %). Smp. 64 °C (Zers.).- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 70.4 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 614 (M^+).

$C_{14}H_{19}F_7FeIO_3PS$ (614.1) Ber. C 27.38 H 3.12 Fe 9.09 I 20.67 S 5.22
Gef. C 27.64 H 3.35 Fe 8.90 I 20.48 S 5.48

5.5. mer-Tricarbonyl(dicyclohexylphosphansulfid)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen (4e): Einwaage 690 mg (3.0 mmol) $(c\text{-}C_6H_{11})_2HPS$ und 1390 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$. Ausb. 960 mg (48 %). Smp. 71 °C (Zers.).- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 52.8 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 666 (M^+).

$C_{18}H_{23}F_7FeIO_3PS$ (666.2) Ber. C 32.45 H 3.48 Fe 8.38 I 19.05 S 4.81
Gef. C 32.66 H 3.68 Fe 8.07 I 18.73 S 4.97

6. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der η^2-Thiophosphinito-Komplexe $(n\text{-}C_3F_7)\overline{Fe(CO)_3\text{-}S{=}PR_2}$ (5a,b)

Durch eine Lösung von ca. 2.5 mmol 4a,b in 100 ml n-Hexan leitet man 15 s einen kräftigen NH_3-Strom. Anschließend zieht man das Solvens i. Vak. ab, behandelt den Rückstand zweimal mit je 50 ml n-Pentan, filtriert die Extrakte über 5 mm Kieselgel (40 - 63 µm) und engt das Volumen i. Vak. auf ca. 30 ml ein. 4a,b kristallisieren bei -30 °C in gelben Nadeln.

6.1. mer-Tricarbonyl(η^2-dimethylthiophosphinito)(heptafluor-n-propyl)eisen (5a): Einwaage 1325 mg (2.5 mmol) 4a. Ausb. nach

fraktionierter Kristallisation 260 mg (26 %). Smp. 41 °C.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.10 [d, $^2J_{HP}$ = 12.34 Hz; $P(CH_3)_2$].- $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 37.6 (tt, $^3J_{PF}$ = 15.4 Hz, $^4J_{PF}$ = 9.0 Hz).- MS (FD, 8 kV): m/e = 402 (M^+); (70 eV): m/e = 402 (7 %, M^+), 374 (16 %, M - CO), 346 (48 %, M - 2 CO), 318 (30 %, M - 3 CO), 225 (100 %, $C_3F_7Fe^+$), 119 (34 %, $FeSP^+$), 93 [96 %, $(CH_3)_2PS^+$].

$C_8H_6F_7FeO_3PS$ (402.0) Ber. C 23.90 H 1.50 Fe 13.89 S 7.97
Gef. C 24.49 H 1.62 Fe 13.72 S 8.27

6.2. mer-Tricarbonyl(η^2-diethylthiophosphinito)(heptafluor-n-propyl)eisen (5b): Einwaage 1400 mg (2.5 mmol) 4b. Ausb. nach fraktionierter Kristallisation 500 mg (47 %). Smp. 15 °C.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.2 - 1.7 [m; 6H, $P(CH_2CH_3)_2$], 2.0 - 2.7 [m; 4H, $P(CH_2CH_3)_2$].- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 58.7 (tt, $^3J_{PF}$ = 14.6 Hz, $^4J_{PF}$ = 8.2 Hz).- MS (FD, 8 kV): m/e = 430 (M^+); (70 eV): m/e = 430 (6 %, M^+), 402 (11 %, M - CO), 374 (40 %, M - 2 CO), 346 (29 %, M - 3 CO), 225 (100 %, $C_3F_7Fe^+$), 121 [74 %, $(C_2H_5)_2PS^+$], 119 (26 %, $FeSP^+$).

$C_{10}H_{10}F_7FeO_3PS$ (430.1) Ber. C 27.93 H 2.34 Fe 12.99 S 7.45
Gef. C 28.06 H 2.42 Fe 13.18 S 7.42

7. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heteroferracyclopentadiene $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3\text{-}S{=}PR_2\text{-}CR'{=}CR'$ (6bx-z)

Eine frisch bereitete Lösung von ca. 2.5 mmol 5b in 50 ml n-Hexan wird mit 3.0 mmol R'-C≡C-R' (x-z) versetzt und 6 h bei 50 °C gerührt. Anschließend filtriert man über 3 cm Kieselgel (40 - 63 µm), wäscht mit 100 ml $CHCl_3$/n-Hexan 1/5 nach und zieht

das Solvens i. Vak. ab. Mitteldrucksäulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit $CHCl_3$/n-Hexan 1/5 (5. Fraktion) und nachfolgendes Umkristallisieren aus n-Hexan bei -30 °C liefert analysenreines 6bx-z.

7.1. mer-5,5,5-Tricarbonyl-2,2-diethyl-5-heptafluor-n-propyl-1λ^3-thia-2λ^5-phospha-5-ferra-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-diethylester (6bx): Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) 5b und 510 mg (3.0 mmol) $C_2(CO_2C_2H_5)_2$ (x). Ausb. 240 mg (16 %). Smp. 60 °C (Zers.-P. > 120 °C).- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 80 MHz): δ = 1.0 - 1.5 [m; 12H, $P(CH_2CH_3)_2$ und 2 OCH_2CH_3], 1.9 - 2.9 [m; 4H, $P(CH_2CH_3)_2$], 4.27 (pseudoquint; 4H, 2 OCH_2CH_3); (400 MHz): δ = 1.27 [dt, $^3J_{HP}$ = 20.72 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.59 Hz; 6H, $P(CH_2CH_3)_2$], 1.29 und 1.36 (2 t, $^3J_{HH}$ = 7.15 bzw. 7.17 Hz; je 3H, 2 OCH_2CH_3), 2.07 - 2.19 und 2.32 - 2.44 [2 m; je 2H, $P(CH_2CH_3)_2$], 4.20 und 4.29 (2 q, $^3J_{HH}$ = 7.15 bzw. 7.17 Hz; je 2H, 2 OCH_2CH_3).- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 90.2 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 600 (M^+).

$C_{18}H_{20}F_7FeO_7PS$ (600.2) Ber. C 32.02 H 3.36 Fe 9.30 S 5.34
Gef. C 32.37 H 3.42 Fe 8.97 S 5.27

7.2. mer-5,5,5-Tricarbonyl-2,2-diethyl-5-heptafluor-n-propyl-1λ^3-thia-2λ^5-phospha-5-ferra-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-diisopropylester (6by): Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) 5b und 600 mg (3.0 mmol) $C_2(CO_2i\text{-}C_3H_7)_2$ (y). Ausb. 370 mg (23 %). Smp. 77 °C (Zers.-P. > 120 °C).- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 80 MHz): δ = 1.2 - 1.4 [m; 18H, $P(CH_2CH_3)_2$ und 2 $OCH(CH_3)_2$], 2.0 - 3.0 [m; 4H, $P(CH_2CH_3)_2$], 4.9 - 5.4 [m; 2H, 2 $OCH(CH_3)_2$]; (400 MHz):

δ = 1.26 [dt, $^3J_{HP}$ = 20.64 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.58 Hz; 6H, $P(CH_2\underline{CH}_3)_2$], 1.28 und 1.36 [2 d, $^3J_{HH}$ = 6.27 bzw. 6.29 Hz; je 6H, 2 $OCH(\underline{CH}_3)_2$], 2.06 - 2.18 und 2.28 - 2.41 [2 m; je 2H, $P(\underline{CH}_2CH_3)_2$], 5.07 und 5.15 [2 sept, $^3J_{HH}$ = 6.27 bzw. 6.30 Hz; je 1H, 2 $OC\underline{H}(CH_3)_2$].- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 89.4 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 628 (M^+).

$C_{20}H_{24}F_7FeO_7PS$ (628.3) Ber. C 38.23 H 3.85 Fe 8.89 S 5.10
Gef. C 38.47 H 3.08 Fe 8.92 S 5.46

7.3. mer-5,5,5-Tricarbonyl-2,2-diethyl-5-heptafluor-n-propyl-1λ^3-thia-2λ^5-phospha-5-ferra-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dicyclohexylester (6bz): Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) 5b und 840 mg (3.0 mmol) $C_2(CO_2C_6H_{11})_2$ (z). Ausb. 190 mg (11 %). Smp. 74 °C (Zers.-P. > 120 °C).- ^1H-NMR ($CDCl_3$, 80 MHz): δ = 0.9 - 3.0 [m, $P(CH_2CH_3)_2$ und 2 OC_6H_{11}].- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 89.1 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 708 (M^+).

$C_{26}H_{32}F_7FeO_7PS$ (708.4) Ber. C 44.08 H 4.55 Fe 7.88 S 4.53
Gef. C 44.23 H 4.38 Fe 7.81 S 4.75

8. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heteroferrabicycloheptadiene 7bx-z

Man verfährt entsprechend 7., zur Reaktionslösung gibt man jedoch weitere 3.0 mmol x-z und rührt noch 3 h bei 60 °C. Die Aufarbeitung erfolgt entspr. 7., die 6. Fraktion wird aus n-Hexan umkristallisiert.

8.1. 7,7-Dicarbonyl-3,3-diethyl-7-heptafluor-n-propyl-2λ^3-thia-3λ^5-phospha-7-ferra-η-5-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetraethylester (7bx): Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) 5b und 2mal 510 mg (2mal 3.0 mmol) $C_2(CO_2C_2H_5)_2$ (x). Ausb. 370 mg (20 %). Smp. 62 °C (Zers.-P. > 100 °C).- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.0 - 1.4 [m; 18H, $P(CH_2\underline{CH}_3)_2$ und 4 $OCH_2\underline{CH}_3$], 2.1 - 3.0 [m; 4H, $P(\underline{CH}_2CH_3)_2$], 4.1 - 4.5 [m; 8H, 4 $O\underline{CH}_2CH_3$].- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 88.6 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 742 (M^+).

$C_{25}H_{30}F_7FeO_{10}PS$ (742.4) Ber. C 40.45 H 4.07 Fe 7.52 S 4.32
Gef. C 40.16 H 4.31 Fe 7.73 S 4.58

8.2. 7,7-Dicarbonyl-3,3-diethyl-7-heptafluor-n-propyl-2λ^3-thia-3λ^5-phospha-7-ferra-η-5-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetraisopropylester (7by): Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) 5b und 2mal 600 mg (2mal 3.0 mmol) $C_2(CO_2i\text{-}C_3H_7)_2$ (y). Ausb. 480 mg (24 %). Smp. 109 °C (Zers.).- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.0 - 1.4 [m; 30H, $P(CH_2\underline{CH}_3)_2$ und 4 $OCH(\underline{CH}_3)_2$], 2.1 - 3.0 [m; 4H, $P(\underline{CH}_2CH_3)_2$], 4.9 - 5.4 [m; 4H, 4 $O\underline{CH}(CH_3)_2$].- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 87.8 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 798 (M^+).

$C_{29}H_{38}F_7FeO_{10}PS$ (798.5) Ber. C 43.62 H 4.80 Fe 6.99 S 4.01
Gef. C 43.72 H 5.06 Fe 7.25 S 4.32

8.3. 7,7-Dicarbonyl-3,3-diethyl-7-heptafluor-n-propyl-2λ^3-thia-3λ^5-phospha-7-ferra-η-5-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1,4,5,6-tetracarbonsäure-tetracyclohexylester (7bz): Einwaage 1070 mg (2.5 mmol) 5b und 2mal 840 mg (2mal 3.0 mmol) $C_2(CO_2C_6H_{11})_2$ (z). Ausb. 430 mg (18 %). Smp. 59 °C (Zers.).- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.9 - 2.9 [m; $P(CH_2CH_3)_2$ und 4 OC_6H_{11}].- $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol):

δ = 87.5 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 959 (M + 1).

$C_{41}H_{54}F_7FeO_{10}PS$ (958.7) Ber. C 51.36 H 5.68 Fe 5.83 S 3.34
Gef. C 51.66 H 5.79 Fe 5.97 S 3.07

9. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diorganylphosphan-Komplexe 8d-f, 8'e,f

Zu einer Lösung von 1390 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ in 100 ml n-Hexan wird bei 20 °C eine solche von 3.0 mmol sekundärem Phosphan HPR_2 in 50 ml n-Hexan getropft. Bei 8d,e erwärmt man noch 2 h auf 50 °C, im übrigen engt man nach ca. 1 h auf etwa 50 ml ein, filtriert (P4) von Unlöslichem ab (8'f!) und läßt bei 5 °C auskristallisieren.

9.1. Tricarbonyl(di-t-butylphosphan)(heptafluor-n-propyl)(iodo)-eisen (8d): Einwaage 1390 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ und 440 mg (3.0 mmol ≙ 0.55 ml) HP^tBu_2. Ausb. 610 mg (35 %). Smp. 82 °C (Zers.).- $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$, -30 °C): δ = 31.7 (s; $P[C(\underline{C}H_3)_3]_2$), 37.6 (d, $^1J_{CP}$ = 14.0 Hz; $P[\underline{C}(CH_3)_3]_2$).- MS (FD, 8 kV): m/e = 582 (M^+).

$C_{14}H_{19}F_7FeIO_3P$ (582.0) Ber. C 28.89 H 3.29 Fe 9.59 I 21.80
Gef. C 29.16 H 3.55 Fe 9.47 I 22.18

9.2. Tricarbonyl(dicyclohexylphosphan)(heptafluor-n-propyl)(iodo)-eisen (8e): Einwaage 1390 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ und 595 mg (3.0 mmol ≙ 0.6 ml) $HPCy_2$. Ausb. 970 mg (51 %). Smp. 97 °C (Zers.).- MS (FD, 8 kV): m/e = 634 (M^+).

$C_{18}H_{23}F_7FeIO_3P$ (634.1) Ber. C 34.10 H 3.66 Fe 8.81 I 20.01
Gef. C 33.89 H 3.80 Fe 8.73 I 19.74

9.3. Tricarbonyl(diphenylphosphan)(heptafluor-n-propyl)(iodo)-eisen (8f): Einwaage 1390 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ und 560 mg (3.0 mmol $\hat{=}$ 0.5 ml) $HPPh_2$. Ausb. 610 mg (33 %). Smp. 87 °C (Zers.).- $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$, -30 °C): δ = 129.1 (d, $^3J_{CP}$ = 10.2 Hz; C-3,5), 132.1 (d, $^4J_{CP}$ = 1.8 Hz; C-4), 132.8 (d, $^2J_{CP}$ = 8.8 Hz; C-2,6), C-1-Dublett teilweise verdeckt.- MS (FD, 8 kV): m/e = 622 (M^+).

$C_{18}H_{11}F_7FeIO_3P$ (622.0) Ber. C 34.76 H 1.78 Fe 8.98 I 20.40
Gef. C 34.45 H 1.86 Fe 8.62 I 20.74

10. trans-Dicarbonylbis(dicyclohexylphosphan)(heptafluor-n-propyl)(iodo)eisen (8'e): Zu einer Lösung von 1390 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ in 100 ml n-Hexan werden bei 20 °C 1200 mg (6.05 mmol $\hat{=}$ 1.2 ml) $HPCy_2$ in 50 ml n-Hexan getropft. Anschließend wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen auf ca. 20 ml filtriert man von Unlöslichem. Bei Raumtemperatur kristallisieren dunkelrote Nadeln. Ausb. 460 mg (19 %). Zers.-P. 118 °C.- MS (FD, 8 kV): m/e = 804 (M^+).

$C_{29}H_{46}F_7FeIO_2P_2$ (804.4) Ber. C 43.30 H 5.76 Fe 6.94 I 15.78
Gef. C 43.29 H 5.71 Fe 6.66 I 15.50

11. cis-Dicarbonylbis(diphenylphosphan)(heptafluor-n-propyl)-(iodo)eisen (8'f): Die Darstellung erfolgt entspr. 10., jedoch wird nur 1 h bei ca. 50 °C gerührt. Ockergelb ausgefallenes, feinkristallines 8'f wird nach Abfiltrieren (P4) mit 20 ml n-Hexan gewaschen. Einwaage 1390 mg (3.0 mmol) $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ und 1110 mg (6.0 mmol $\hat{=}$ 1.0 ml) $HPPh_2$. Ausb. 1960 mg (84 %).- MS (FD, 8 kV): m/e = 780 (M^+).

$C_{29}H_{22}F_7FeIO_2P_2$ (780.2)	Ber.	C 44.65	H 2.84	Fe 7.16	I 16.26
	Gef.	C 44.20	H 2.77	Fe 6.74	I 15.89

12. Röntgenstrukturanalysen von 2az, 4a, 5b und 6bz*)

12.1. Geeignete Einkristalle des Tricyclus 2az ergaben sich durch Umkristallisieren aus Petrolether (Sdb. 60 - 90 °C). Die Gitterkonstanten (vgl. Tab. 15) wurden aus Buerger-Präzessionsaufnahmen erhalten und auf dem Einkristalldiffraktometer anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel verfeinert. Da sich 2az bei Raumtemp. im Röntgenstrahl langsam zersetzt, erfolgte die Registrierung der Intensitäten unter Kühlung bei 163 K an einem würfelförmigen Kristall mit den ungefähren Abmessungen 0.3 x 0.3 x 0.3 mm^3. Im Beugungswinkelbereich von Θ = 3 - 27° wurden im ω/Θ-Scan mit Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) 5371 Reflexe erfaßt, von denen 4543 Reflexe mit einer Intensität $I \geq 3\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Zur Lösung der Struktur wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen. Mit MULTAN[149] gelang es das richtige Strukturmodell zu finden, dessen Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren jedoch nur zu einem R-Wert von 0.21 führte. Aufgrund der hohen Temperaturfaktoren und der Rest-

---

*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 50350 (2az), bzw. CSD 50820 (4a, 5b und 6bz), der Autoren und der Zeitschriftenzitate[61,67] angefordert werden.

Tab. 15. Kristalldaten von $\underline{2}\underline{a}\underline{z}$, $\underline{4}\underline{a}$, $\underline{5}\underline{b}$ und $\underline{6}\underline{b}\underline{z}$

	$\underline{2}\underline{a}\underline{z}$	$\underline{4}\underline{a}$	$\underline{5}\underline{b}$	$\underline{6}\underline{b}\underline{z}$
Formel	$C_{17}H_{17}Mn_2NO_6P_2S_3$	$C_8H_7F_7FeIO_3PS$	$C_{10}H_{10}F_7FeO_3PS$	$C_{26}H_{32}F_7FeO_7PS$
Molmasse	599.35	529.92	430.06	708.41
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P1 (Nr. 1)	$P2_1/n$ (Nr. 14/2)	C2/c (Nr. 15)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Meßtemperatur [K]	163	193	173	193
Gitterkonstanten $\underline{a}$ =	977.5(4) pm	695.1(2) pm	2785.8(2) pm	1136.7(2) pm
$\underline{b}$ =	1019.5(3) pm	1070.6(3) pm	690.7(3) pm	1290.4(3) pm
$\underline{c}$ =	1419.0(3) pm	2265.7(3) pm	1754.0(4) pm	1324.0(1) pm
$\underline{\alpha}$ =	104.87(2)°	90°	90°	110.28(2)°
$\underline{\beta}$ =	92.63(3)°	98.87(3)°	107.89(3)°	101.94(2)°
$\underline{\gamma}$ =	116.76(3)°	90°	90°	109.64(2)°
Formeleinheiten $\underline{Z}$	2	4	8	2
Zellvolumen $\underline{V}$	1198.9 x 10^6 pm^3	1666.0 x 10^6 pm^3	3211.8 x 10^6 pm^3	1596.5 x 10^6 pm^3
Dichte $\underline{d}_{ber.}$	1.660 g/cm^3	2.113 g/cm^3	1.779 g/cm^3	1.473 g/cm^3

elektronendichte wurde anschließend eine Verfeinerung in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe P1 versucht. Dabei verbesserte sich der R-Wert signifikant auf R = 0.054. Eine full-matrix-Verfeinerung[150] unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter für die Mn-, S-, P-, O- und N-Atome führte zu einem Gütefaktor von 0.040. In diesem Stadium wurden die Positionen der H-Atome berechnet, deren Einbeziehung in die Strukturfaktorrechnung den endgültigen R-Wert von 0.033 ergab. Dabei wurden Atomformfaktoren für neutrale Atome[151] verwendet.

12.2. Der Phosphansulfid-Komplex 4a kristallisiert bei 243 K aus n-Hexan. Da sich die Verbindung bei Raumtemperatur langsam zersetzt, wurden alle röntgenographischen Untersuchungen unter Kühlung bei 193 K durchgeführt. Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen leitet sich die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ ab. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (vgl. Tab. 15) erfolgte wie bei 2a, die Registrierung der Intensitäten im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 3 - 26^{\circ}$ mit Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) und ω/Θ-Scan. Von 6441 gemessenen Reflexen verblieben nach der Mitteilung 2392 Reflexintensitäten mit $I \geq 3\sigma(I)$. Aus einer Pattersonsynthese[150] ergaben sich die Lagen der I- und Fe-Atome, nachfolgende Differenzfouriersynthesen zeigten die Positionen der übrigen Atome. Eine Verfeinerung des Strukturmodells mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen Gütefaktor von 0.171, unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter ergab sich der endgültige R-Wert von 0.053.

12.3. Der η^2-Thiophosphinito-Komplex 5b kristallisiert bei 191 K aus n-Pentan. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes (ca. 15 °C) erfolgte die Bestimmung der Gitterkonstanten analog 2az unter Kühlung bei 173 K (vgl. Tab. 15). Im Beugungswinkelbereich von θ = 3 - 29° wurden mit Mo-K_α-Strahlung und ω/θ-Scan 7144 Intensitäten gemessen, von denen 2535 mit $I \geq 3\sigma(I)$ für die Rechnung verwendet wurden. Die gefundenen systematischen Auslöschungen führten auf die Raumgruppen Cc oder C2/c, wobei sich letztere im Verlauf der Rechnung bestätigte. Die Lösung der Struktur gelang mit MULTAN[152]. Eine Verfeinerung der Lageparameter aller Atome (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen R-Wert von 0.106. Bei der endgültigen Verfeinerung unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter konvergierte der Gütefaktor zu 0.054.

12.4. Das Ferracyclopentadien 6bz kristallisiert aus n-Hexan bei 243 K. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (vgl. Tab. 15) erfolgte wie bei 2az. Mit ω/θ-Scan und Mo-K_α-Strahlung wurden im Beugungswinkelbereich von θ = 3 - 24° 3856 Reflexe vermessen, davon verblieben 2750 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$. Für die Strukturbestimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Verlauf der Rechnung bestätigte. Mit MULTAN[152] gelang die Lösung der Struktur. Eine Verfeinerung aller Atome (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem Gütefaktor von 0.149. Die Einführung anisotroper Temperaturparameter verbesserte den R-Wert auf 0.077. Unter Berücksichtigung der berechneten H-Atompositionen bei der Strukturfaktorrechnung (Atomformfaktoren für neutrale Atome[151]) ergab sich der endgültige R-Wert von 0.065.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) G. W. PARSHALL, Homogeneous Catalysis, Wiley Interscience, New York 1980.

2) D. T. THOMPSON und R. WHYMAN, Transition Metals in Homogeneous Catalysis, Marcel Dekker Inc., New York 1971.

3) J. FALBE und H. BAHRMANN, Chemie in unserer Zeit 15, 37 (1981).

4) H. G. HUMMEL, Chem. Ber. 117, I (1984).

5) L. P. YUR'EVA, Russian Chem. Rev. 43, 48 (1974).

6) S. OTSUKA und A. NAKAMURA, Adv. Organomet. Chem. 14, 245 (1976).

7) P. M. MAITLIS, Acc. Chem. Res. 9, 93 (1976).

8) K. P. C. VOLLHARDT, Acc. Chem. Res. 10, 1 (1977).

9) G. WILKE, Pure Appl. Chem. 50, 677 (1978).

10) R. G. BERGMAN, Pure Appl. Chem. 53, 161 (1981).

11) D. L. THORN und R. HOFFMANN, Nouv. J. Chim. 3, 39 (1979).

12) L. S. MERIWETHER, M. F. LETO, E. C. COLTHUP und G. W. KENNERLY, J. Org. Chem. 27, 3930 (1962).

13) W. HÜBEL und C. HOOGZAND, Chem. Ber. 93, 103 (1960).

14) E. WEISS, W. HÜBEL und R. MERENYI, Chem. Ber. 95, 1155 (1962).

15) E. BAYER, H. A. BRUNE und K. L. HOCK, Angew. Chem. 74, 872 (1962).

16) H. YAMAZAKI und N. HAGIHARA, J. Organomet. Chem. 7, 22 (1967); ibid. 21, 431 (1970).

17) H. YAMAZAKI und Y. WAKATSUKI, J. Organomet. Chem. 139, 157 (1977).

18) C.-A. CHANG, J. A. KING und K. P. C. VOLLHARDT, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 53.

19) R. C. FUNK und K. P. C. VOLLHARDT, Chem. Soc. Rev. 9, 41 (1980).

20) H. HOBERG und W. RICHTER, J. Organomet. Chem. 195, 355 (1980).

21) E. MÜLLER, Synthesis 1974, 761.

22) J. T. MAGUE, Inorg. Chem. 12, 2649 (1973); ibid. 9, 1610 (1970).

23) J. P. KOLLMANN, J. W. KANG, W. F. LITTLE und M. E. SULLIVAN, Inorg. Chem. 7, 1298 (1968).

24) L. D. BROWN, K. ITOH, H. SUZUKI, K. HIRAI und J. A. IBERS, J. Am. Chem. Soc. 100, 8232 (1978).

25) J. SALA-PALA, J. AMAUDRUT und J. E. GUERCHAIS, J. Organomet. Chem. 204, 347 (1981).

26) R. J. PUDDEPHATT, Comments Inorg. Chem. 2, 69 (1982).

27) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCERINI, W. PORZIO und M. ZOCCHI, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1983, 967.

28) E. LINDNER, E. SCHAUSS, W. HILLER und R. FAWZI, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Druck.

29) H. YAMAZAKI und Y. WAKATSUKI, J. Organomet. Chem. 149, 377 (1978).

30) Y. WAKATSUKI und H. YAMAZAKI, J. Organomet. Chem. 139, 169 (1977).

31) Y. WAKATSUKI, K. AOKI und H. YAMAZAKI, J. Am. Chem. Soc. 101, 1123 (1979).

32) P. CADDY, M. GREEN, E. O'BRIEN, L. E. SMART und P. WOODWARD, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 962.

33) H. BÖNNEMANN, Angew. Chem. 90, 517 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 505 (1978).

34) Y. WAKATSUKI und H. YAMAZAKI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 280; Synthesis 1976, 26; J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1278.

35) Y. WAKATSUKI, O. NOMURA, K. KITAURA, K. MOROKUMA und H. YAMAZAKI, J. Am. Chem. Soc. 105, 1907 (1983).

36) H. HOBERG und B. W. OSTER, J. Organomet. Chem. 252, 359 (1983).

37) H. HOBERG, B. W. OSTER, C. KRÜGER und Y. H. TSAY, J. Organomet. Chem. 252, 365 (1983).

38) H. HOBERG und G. BURKHART, Synthesis 1979, 525.

39) L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.

40) S. NAKAYAMA, M. YOSHIFUJI, R. OKAZAKI und N. INAMOTO, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 546 (1975).

41) A. RAU, Dissertation, Universität Tübingen 1981.

42) F. BOUACHIR, Dissertation, Universität Tübingen 1982.

43) B. SCHILLING, Dissertation, Universität Tübingen 1977.

44) E. LINDNER und H. DREHER, J. Organomet. Chem. 105, 85 (1976).

45) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).

46) E. LINDNER, C.-P. KRIEG, S. HOEHNE und A. RAU, Z. Naturforsch., Teil B 36, 1487 (1981).

47) E. LINDNER, F. BOUACHIR und W. HILLER, J. Organomet. Chem. 210, C 37 (1981).

48) O. J. SCHERER und H. JUNGMANN, Angew. Chem. 91, 1020 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 953 (1979).

49) H. P. M. M. AMBROSIUS, J. H. NOORDIK und G. J. A. ARIAANS, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 832.

50) D. H. M. W. THEWISSEN, J. Organomet. Chem. 192, 115 (1980).

51) W. MALISCH, R. MAISCH, I. J. COLQUHOUN und W. McFARLANE, J. Organomet. Chem. 220, C 1 (1981).

52) V. MARSALA, F. FARAONE und P. PIRAINO, J. Organomet. Chem. 133, 301 (1977).

53) E. LINDNER, A. RAU und S. HOEHNE, Angew. Chem. 93, 821 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 787 (1981); Chem. Ber. 114, 3281 (1981).

54) E. LINDNER, F. BOUACHIR und S. HOEHNE, Chem. Ber. 116, 46 (1983).

55) E. LINDNER, A. RAU und S. HOEHNE, Angew. Chem. 91, 568 (1979); 93, 822 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 534 (1979); 20, 788 (1981); J. Organomet. Chem. 218, 41 (1981).

56) C.-P. KRIEG, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1981.

57) L. MALATESTA und F. BONATI, Isonitrile Complexes of Metals, John Wiley, New York 1969.

58) A. VOGLER in Organic Chemistry, Bd. 20, S. 217, Academic Press, New York und London 1971.

59) P. M. TREICHEL, Adv. Organomet. Chem. 11, 21 (1973).

60) E. SINGLETON und H. E. OOSTHUIZEN, Adv. Organomet. Chem. 22, 209 (1983).

61) E. LINDNER, C.-P. KRIEG, W. HILLER und D. HÜBNER, Chem. Ber. 117, 489 (1984).

62) H. WERNER, S. LOTZ und B. HEISER, J. Organomet. Chem. 209, 197 (1981).

63) W. BERTLEFF und H. WERNER, Chem. Ber. 115, 1012 (1982).

64) H. WERNER, B. HEISER und CH. BURSCHKA, Chem. Ber. 115, 3069 (1982).

65) H. BRUNNER, H. BUCHNER, J. WACHTER, I. BERNAL und W. H. RIESS, J. Organomet. Chem. 244, 247 (1983).

66) E. LINDNER und C.-P. KRIEG, J. Organomet. Chem., im Druck.

67) E. LINDNER, C.-P. KRIEG, W. HILLER und R. FAWZI, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Druck; Chem. Ber., im Erscheinen.

68) U. KUNZE, A. ANTONIADIS und M. MOLL, J. Organomet. Chem. 215, 187 (1981).

69) U. KUNZE und A. ANTONIADIS, Z. Naturforsch., Teil B 36, 1117 (1981).

70) A. ANTONIADIS, W. HILLER, U. KUNZE, H. SCHAAL und J. STRÄHLE, Z. Naturforsch., Teil B 37, 1289 (1982).

71) B. MESSBAUER, H. MEYER, B. WALTHER, M. J. HEEG, A. F. M. M. RAHMAN und J. P. OLIVER, Inorg. Chem. 22, 272 (1983).

72) S. R. FINNIMORE, R. GODDARD, S. D. KILLOPS, S. A. R. KNOX und P. WOODWARD, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 391.

73) E. W. ABEL und M. O. DUNSTER, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 98.

74) K. G. STEINHÄUSER, W. KLEIN und R. KRAMOLOWSKY, J. Organomet. Chem. 209, 355 (1981).

75) H. P. M. M. AMBROSIUS, A. H. I. M. VAN DER LINDEN und J. J. STEGGERDA, J. Organomet. Chem. 204, 211 (1980).

76) W. P. BOSMAN, J. H. NOORDIK, H. P. M. M. AMBROSIUS und J. H. CRAS, Cryst. Struct. Commun. 9, 7 (1980).

77) H. BRUNNER, Acc. Chem. Res. 12, 250 (1979).

78) R. O. HARRIS, J. POWELL, A. WALKER und P. V. YANEFF, J. Organomet. Chem. 141, 217 (1977).

79) D. H. M. W. THEWISSEN, J. G. NOLTES und J. J. STEGGERDA, Inorg. Chim. Acta 51, 135 (1981).

80) D. H. M. W. THEWISSEN, J. G. NOLTES, J. WILLEMSE und J. W. DIESVELD, Inorg. Chim. Acta 59, 181 (1982).

81) A. ANTONIADIS, U. KUNZE und M. MOLL, J. Organomet. Chem. 235, 177 (1982).

82) Computer BNC 28 des Multikernspektrometers BRUKER WP 80; ITRCAL, NMR-Simulation and Iteration Program, Version 51200 der Fa. SPECTROSPIN AG, Zürich.

83) M. VAN GORKOM und G. E. HALL, Quart. Rev. 22, 14 (1968).

84) W. MALISCH, M. LUKSZA und W. S. SHELDRICK, Z. Naturforsch., Teil B. 36, 1580 (1981).

85) P. M. TREICHEL, R. L. SHUBKIN, K. W. BARNETT und D. REICHARD, Inorg. Chem. 5, 1177 (1966).

86) D. G. ALWAY und K. W. BARNETT, Inorg. Chem. 17, 1826 (1978).

87) E. LINDNER und H. DREHER, J. Organomet. Chem. 104, 331 (1976).

88) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3725 (1977).

89) P. PIRAINO, F. FARAONE und M. C. AVERSA, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 610.

90) R. C. DOBBIE und P. R. MASON, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1124.

91) M. J. BARROW und G. A. SIM, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 291.

92) W. ANGERER, M. LUKSZA und W. MALISCH, J. Organomet. Chem. 253, C 36 (1983).

93) D. L. REGER und P. J. McELLIGOTT, J. Am. Chem. Soc. 102, 5923 (1980).

94) D. L. REGER, P. J. McELLIGOTT, N. G. CHARLES, E. A. H. GRIFFITH und E. L. AMMA, Organometallics 1, 443 (1982).

95) D. L. REGER, K. A. BELMORE, E. MINTZ und P. J. McELLIGOTT, Organometallics 3, 134 (1984).

96) R. J. HAINES, A. L. DU PREEZ und I. L. MARAIS, J. Organomet. Chem. 28, 405 (1971).

97) J. A. S. HOWELL, A. J. ROWAN und M. S. SNELL, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, 325.

98) H.-A. KAUL, D. GREISSINGER, M. LUKSZA und W. MALISCH, J. Organomet. Chem. 228, C 29 (1982).

99) W. PETERS und G. HÄGELE, Z. Naturforsch., Teil B 38, 96 (1983).

100) E. VINCENT, L. VERDONCK und G. P. VAN DER KELEN, Spectrochim. Acta, Part A 36, 699 (1980).

101) P. M. TREICHEL und F. G. A. STONE, Adv. Organomet. Chem. 1, 143 (1964).

102) F. G. A. STONE, Pure Appl. Chem. 10, 37 (1965).

103) E. LINDNER und W.-P. MEIER, J. Organomet. Chem. 114, 67 (1976).

104) W.-P. MEIER, J. STRÄHLE und E. LINDNER, Z. Anorg. Allg. Chem. 427, 154 (1976).

105) R. A. PLOWMAN und F. G. A. STONE, Inorg. Chem. 1, 518 (1962).

106) M. R. CHURCHILL, Inorg. Chem. 6, 185 (1967).

107) G. HUTTNER und W. GARTZKE, Chem. Ber. 108, 1373 (1975).

108) U. SCHUBERT und A. RENGSTL, J. Organomet. Chem. 166, 323 (1979).

109) J.-L. BIRCK, Y. LE CARS, N. BAFFIER, J.-J. LEGENDRE und M. HUBER, C. R. Acad. Sci., Ser. C 273, 880 (1971).

110) J. P. BARBIER, P. DAPPORTO, L. SACCONI und P. STOPPIONI, J. Organomet. Chem. 171, 185 (1979).

111) W. K. DEAN und D. G. VANDERVEER, J. Organomet. Chem. 145, 49 (1978).

112) H. KROHBERGER, J. ELLERMANN und H. BEHRENS, Z. Naturforsch., Teil B 27, 890 (1972).

113) M. I. BRUCE, Org. Mass Spectrometry 2, 63 (1969).

114) K. MISLOW, Acc. Chem. Res. 3, 321 (1970).

115) I. UGI, D. MARQUARDING, H. KLUSACEK und P. GILLESPIE, Acc. Chem. Res. 4, 288 (1971).

116) J. A. ALTMANN, K. YATES und I. G. CSIZMADIA, J. Am. Chem. Soc. 98, 1450 (1976).

117) A. STRICH, Inorg. Chem. 17, 942 (1978).

118) F. W. B. EINSTEIN und C.-H. HUANG, Acta Crystallogr., Sect. B 34, 1486 (1978).

119) E. PITCHER und F. G. A. STONE, Spectrochim. Acta 18, 585 (1962).

120) K. STANLEY, R. A. ZELONKA, J. THOMSON, P. FIES und M. C. BAIRD, Can. J. Chem. 52, 1781 (1974).

121) K. STANLEY und D. W. McBRIDE, Can. J. Chem. 54, 1700 (1976).

122) R. C. PETTERSON und R. A. LEVENSON, Acta Crystallogr., Sect. B 32, 723 (1976).

123) F. H. HERBSTEIN und M. KRAFTORY, Acta Crystallogr., Sect. B 33, 3318 (1977).

124) K. HOFFMANN und E. WEISS, J. Organomet. Chem. 128, 399 (1977).

125) R. B. KING und M. B. BISNETTE, J. Organomet. Chem. 2, 15 (1964).

126) W. A. HERRMANN und M. HUBER, Chem. Ber. 111, 3124 (1978).

127) E. LINDNER und H.-J. EBERLE, Angew. Chem. 92, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 73 (1980); J. Organomet. Chem. 204, 93 (1981).

128) E. LINDNER, K. A. STARZ, H.-J. EBERLE und W. HILLER, Chem. Ber. 116, 1209 (1983).

129) E. LINDNER, E. U. KÜSTER, W. HILLER und R. FAWZI, Chem. Ber. 117, 127 (1984).

130) P. NEESE, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1983.

131) R. B. KING, R. N. KAPOOR und L. W. HOUK, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2179 (1969).

132) T. A. MANUEL, Inorg. Chem. 2, 854 (1963).

133) D. W. HENSLEY und R. P. STEWART, Inorg. Chem. 17, 905 (1978).

134) D. W. HENSLEY und R. P. STEWART, Inorg. Chem. 15, 2418 (1976).

135) R. B. KING, Organometallic Syntheses, Bd. 1, S. 174, Academic Press, New York und London 1965.

136) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. III, S. 1950, F. Enke, Stuttgart 1981.

137) Loc. cit. 135), S. 114; loc. cit. 136), S. 1872.

138) Loc. cit. 135), S. 177; loc. cit. 136), S. 1920.

139) D. WITTENBERG und H. GILMAN, J. Org. Chem. 23, 1064 (1958).

140) H. HOFFMANN und P. SCHELLENBECK, Chem. Ber. 99, 1134 (1966).

141) G. PETERS, J. Am. Chem. Soc. 82, 4751 (1960).

142) V. L. FOSS, P. L. KUKHMISTEROV und I. F. LUTSENKO, J. Gen. Chem. U.S.S.R. 52, 916 (1982).

143) M. M. RAUHUT, H. A. CURRIER und V. P. WYSTRACH, J. Org. Chem. 26, 5133 (1961).

144) K. SASSE in Methoden der Organischen Chemie (HOUBEN-WEYL-MÜLLER), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 188 und S. 212, Thieme, Stuttgart 1955.

145) W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta (Wien) 1955, 123; 1956, 869.

146) E. WAGNER, Mikrochim. Acta (Wien) 1957, 19.

147) F. VIEBÖCK, Chem. Ber. 63, 3207 (1930).

148) T. LEIPERT, Mikrochem., Pregl-Festschrift, 1929, 266.

149) Programmsystem MULTAN 78 (P. MAIN, S. E. HULL, L. LESSINGER, G. GERMAIN, J. P. DECLERQ und M. M. WOOLFSON; Universitäten York und Louvain-la-Neuve 1978).

150) Structure Determination Package (SDP) von B. A. FRENZ & Ass., Inc., College Station, Texas, USA, und ENRAF-NONIUS, Delft, Holland.

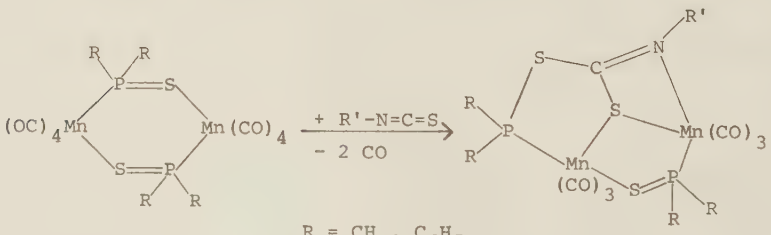
151) D. T. CROMER und J. T. WABER, International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. 4, The Kynoch Press, Birmingham, England 1974.

152) Programmsystem MULTAN 80 (P. MAIN, S. J. FISKE, S. E. HULL, L. LESSINGER, G. GERMAIN, J. P. DECLERQ und M. M. WOOLFSON, University of York, York, England 1980).

Z U S A M M E N F A S S U N G

In den letzten Jahren haben sich mehrere Arbeitsgruppen mit der übergangsmetallkatalysierten Cyclotrimerisierung von Alkinen und der Cotrimerisierung mit Nitrilen befaßt, bei der sich sechsgliedrige Aromaten und Heteroaromaten gewinnen lassen. Die Einführung der alkinähnlichen P=S-Funktion eröffnete eine interessante Variante dieses Syntheseprinzips.

Zunächst wurde nach Möglichkeiten gesucht, die neben Phosphor und Schwefel den Einbau auch weiterer Heteroatome wie Stickstoff gestatten. Setzt man hierzu die nach einem verbesserten Verfahren zugänglichen anorganischen Heterocyclen $[(OC)_4Mn\text{-}S{=}PR_2]_2$ (R = CH_3, C_6H_5) mit verschiedenen Isothiocyanaten R'NCS (R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5) bei 60 °C in Diisopropylether um, so beobachtet man im Gegensatz zu Alkinen keine Abfangreaktion der instabilen dreigliedrigen Dissoziationsprodukte $(OC)_4\overline{Mn\text{-}S{=}PR_2}$. Unter Öffnung nur einer Mangan-Schwefel-Bindung und CO-Abspaltung bilden sich die neuartigen tricyclischen Verbindungen $\overline{S\text{-}PR_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S{=}PR_2\text{-}Mn(CO)_3\text{-}S\text{-}C{=}NR'}$, in denen alle drei Atome des Heteroallens zusätzliche Bindungen eingehen:



(1)

R = CH_3, C_6H_5

R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5

Nach einer Röntgenstrukturanalyse liegt der in der triklinen Raumgruppe P1 kristallisierende Tricyclus mit R = CH_3, R' = C_6H_5 als Racemat vor, wobei der zentrale, μ_3-verbrückende Schwefel das Chiralitätszentrum darstellt. In der Elementarzelle befinden sich zwei symmetrieunabhängige, nahezu zentrosymmetrisch gepackte Moleküle.

Das folgende Kapitel befaßt sich mit der noch offenen Frage, in welcher Weise die P=S-Gruppe in die heteroanaloge Alkintrimerisierung eingreift. Grundsätzlich stehen hierfür die sechsgliedrigen Heterocyclen $[L_nM\text{-}S\text{=}PR_2]_2$, oder die monomeren Spezies $L_nM\overline{\text{-}S\text{=}P}R_2$, welche sich meist in einem dissoziativen Gleichgewicht mit den Dimeren befinden, zur Diskussion. Bisher ist es allerdings nicht gelungen, reaktive η^2-Thiophosphinito-Komplexe zu erzeugen. Um diesem Ziel näher zu kommen, wurde zunächst der $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2$-Komplexrumpf auf seine Eignung zur heteroanalogen Alkintrimerisierung überprüft. Komplexe des Typs $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}PR_2\text{=}S$ erhält man durch Einwirkung sekundärer Phosphansulfide in Gegenwart von tertiärem Amin auf $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2Br$:

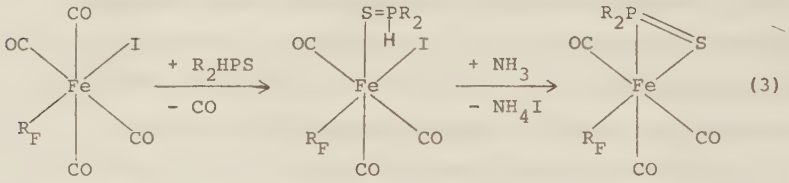
$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2Br \xrightarrow[\text{- } [HNEt_3]Br]{\text{+ } R_2HPS/NEt_3} \xrightarrow[\text{- NaBr}]{\text{+ } Na[(C_5H_5)_2PS]} (\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2\text{-}PR_2\text{=}S \quad (2)$$

R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, t-C_4H_9, c-C_6H_{11}, C_6H_5

Die Phenylverbindung entsteht auch aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2Br$ und $Na[(C_6H_5)_2PS]$. Jedoch wird weder thermisch noch photochemisch ein CO-Molekül durch das S-Atom des Thiophosphinit-Liganden

ersetzt. Auch in Gegenwart elektrophiler Alkine findet keine definierte Reaktion statt.

Erfolgreich verliefen dagegen entsprechende Untersuchungen mit dem sterisch und elektronisch optimal ausgestatteten $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3$-Rest. Etherische Lösungen der sekundären Phosphansulfide R_2HPS reagieren mit $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ schon um 0 °C zu den S-isomeren, nur unterhalb -20 °C lagerstabilen Substitutionsverbindungen $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)\text{-}S{=}PR_2H$, deren thermische Umwandlung in die P-isomeren Mercaptophosphan-Komplexe nicht gelingt:



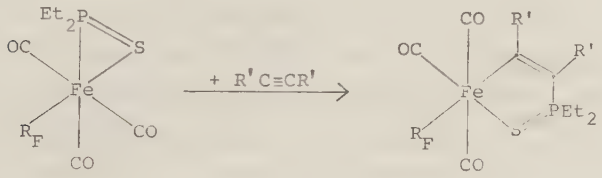
(3)

R = CH_3, C_2H_5, $n\text{-}C_3H_7$, $t\text{-}C_4H_9$, $c\text{-}C_6H_{11}$; R_F = C_3F_7

Das Derivat mit R = CH_3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, die CO-Liganden befinden sich in meridionaler Anordnung und die C_3F_7- und Iod-Substituenten in trans-Stellung zueinander, wofür auch die IR-Spektren sprechen.

Basenunterstützte HI-Eliminierung aus den S-Isomeren liefert die gelben η^2-Thiophosphinito-Komplexe $(n\text{-}C_3F_7)\overline{Fe(CO)_3\text{-}S{=}PR_2}$, von denen die methyl- und ethylsubstituierten Vertreter analysenrein isoliert werden konnten. $(n\text{-}C_3F_7)\overline{Fe(CO)_3\text{-}S{=}P}(C_2H_5)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Bei den gefundenen Verbindungen handelt es sich um die ersten Beispiele reaktiver η^2-P=S-Komplexe mit einem 3d-Metall, da bei Einwirkung

elektronenarmer Alkine auf beispielsweise $(n\text{-}C_3F_7)\overline{Fe(CO)_3\text{-}S{=}P(C_2H_5)_2}$ unter Insertion in die Eisen-Phosphor-Bindung tatsächlich die S-gebundenen Ferracyclopentadiene $(n\text{-}C_3F_7)\overline{Fe(CO)_3\text{-}S{=}P(C_2H_5)_2\text{-}CR'{=}CR'}$ auftreten:

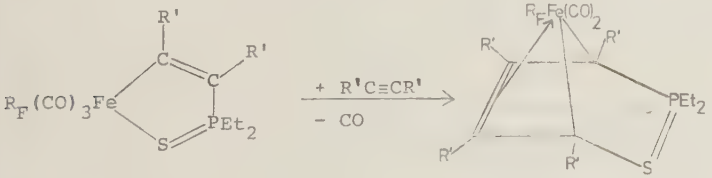


(4)

R' = $CO_2C_2H_5$, $CO_2CH(CH_3)_2$, $CO_2C_6H_{11}$; R_F = $n\text{-}C_3F_7$

Damit ist bewiesen, daß die dreigliedrigen Metallocyclen $L_n\overline{M\text{-}S{=}PR_2}$ tatsächlich als Ausgangspunkt der P=S-heteroanalogen Alkintrimerisierung zu betrachten sind. $(n\text{-}C_3F_7)\overline{Fe(CO)_3\text{-}S{=}P(C_2H_5)_2\text{-}CR'{=}CR'}$ (R' = $CO_2C_6H_{11}$) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und zeigt alle typischen Merkmale eines Heterocyclopentadien-Gerüstes. Der C_3F_7-Ligand steht in trans-Position zum metallbenachbarten Ring-Kohlenstoffatom.

Die Eisen und die P=S-Gruppe enthaltenden Cyclopentadiene verhalten sich gegenüber den verwendeten Acetylenen kinetisch labil und setzen sich nach bekanntem Mechanismus unter CO-Substitution und Einschiebung in die Fe-C-Bindung mit nachfolgender Gerüstumlagerung zu den in jeder Hinsicht bemerkenswert stabilen Ferrabicycloheptadienen um:



(5)

R' = $CO_2C_2H_5$, $CO_2CH(CH_3)_2$, $CO_2C_6H_{11}$; R_F = $n\text{-}C_3F_7$

Massen-, IR- und NMR-Spektren weisen auf die vergleichbare Struktur eines röntgenographisch abgesicherten Mangananalogen hin. Durch die vorliegenden Untersuchungen konnte damit erstmals der gesamte Reaktionsablauf der Cyclocotrimerisierung von η^2-Thiophosphinito-Komplexen mit Alkinen aufgeklärt werden.

Zum besseren Verständnis der ^{31}P-NMR-Spektren von P-haltigen Derivaten des $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3$-Restes wurden schließlich auch die mono- und disubstituierten Diorganylphosphan-Komplexe $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_{4-n}(I)(PR_2H)_n$ synthetisiert. Aus $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I$ bildet sich in THF unter CO-Austausch das bisher unbekannte THF-Addukt $(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)THF$:

$$(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_4I \xrightarrow{\begin{array}{l}+\ HPR_2/-\ CO \\ +\ 2\ HPR_2/-\ 2\ CO \\ +\ THF/-\ CO\end{array}} \begin{array}{l}(n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)PR_2H \\ (n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_2(I)(PR_2H)_2 \\ (n\text{-}C_3F_7)Fe(CO)_3(I)THF\end{array} \qquad (6)$$

$$R = t\text{-}C_4H_9,\ c\text{-}C_6H_{11},\ C_6H_5$$

Während im THF-Komplex die CO-Liganden eine meridionale Anordnung einnehmen, findet man bei den monosubstituierten Diorganylphosphanderivaten in Lösung Isomerengemische.

L E B E N S L A U F

Claus-Peter Krieg

21. Mai 1955	geboren in Augsburg, Eltern: Dr. phil. nat. Martin Krieg, Dipl.-Chem., Helene Krieg, geb. Adler
Sept. 1961 - Juli 1965	Mozart-Volksschule in Gersthofen, Lkr. Augsburg
Sept. 1965	Besuch des neusprachlichen Peutinger-Gymnasiums (ehem. Realgymn.) in Augsburg; Reifezeugnis vom 22. Juni 1974
WS 1974/75 - SS 1977	Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Juli 1977	Vordiplomprüfungen in den chemischen Fächern
10. Nov. 1977	Abschluß des Vordiploms mit der Prüfung in Physik
WS 1977/78 - SS 1980	Fortsetzung des Studiums an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Sept. 1980	Diplom-Hauptexamen
Nov. 1980 - Mai 1981	Diplomarbeit über das Thema: "Untersuchungen zur P=S-heteroanalogen Alkintrimerisierung mit Nitrilen und Isocyaniden"
Juni 1981 - Febr. 1984	Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen: "Die P=S-Gruppe als Baustein in der heteroanalogen Alkintrimerisierung".
seit Juli 1982	wissenschaftlicher Angestellter und Assistent im anorg.-chem. Praktikum für Fortgeschrittene

Meine akademische Ausbildung verdanke ich

an der Universität Erlangen:

H. Behrens - H.-J. Bestmann - D. Breitinger - K. Brodersen -

J. Ellermann - E. Finckh - K. Geibel - H. Göhr - P. Hofmann -

W. Jaenicke - R. W. Saalfrank - P. v. R. Schleyer -

E. Vilsmeier - G. Wedler;

an der Universität Tübingen:

E. Bayer - G. Gauglitz - G. Häfelinger - H. Hagenmaier -

M. Hanack - V. Hoffmann - G. Jung - S. Kemmler-Sack - U. Kunze -

E. Lindner - I.-P. Lorenz - H. Oberhammer - D. Oelkrug -

G. Pausewang - J. Strähle - W. Zeil.

D. GRÄBNER
Dissertations- u. Offsetdruckerei
Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon 09545 / 8791